



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 270 061
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87117698.8

(51) Int. Cl.⁴: **C07D 271/10**, C07D 413/04,
C07D 249/12, C07D 285/12,
A01N 43/653, A01N 43/82

(22) Anmeldetag: 30.11.87

(30) Priorität: 01.12.86 CH 4785/86
16.09.87 CH 3571/87

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.06.88 Patentblatt 88/23

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO.**
Aktiengesellschaft

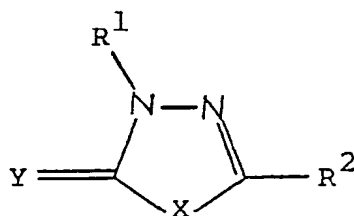
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: **Lüthy, Christoph, Dr.**
Gfennstrasse 43
CH-8603 Schwerzenbach(CH)

(74) Vertreter: **Lederer, Franz, Dr. et al**
Patentanwält Dr. Franz Lederer Lucile
Grahstrasse 22
D-8000 München 80(DE)

(54) Fünfgliedrige Heterozyklen mit drei Heteroatomen, deren Herstellung und deren Verwendung als Schädlichsbekämpfungsmittel.

(57) Die Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel



I

worin R¹ gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl, R² substituiertes Phenyl, X Sauerstoff, Schwefel oder NR³, Y Sauerstoff oder Schwefel und R³ Methyl, Halogenmethyl oder 2-Propinyl bedeuten, und ihre Herstellung, Schädlichsbekämpfungsmittel, die solche Verbindungen als Wirkstoffe enthalten und die Verwendung der Wirkstoffe bzw. Mittel zur Schädlichsbekämpfung.

EP 0 270 061 A2

F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. Aktiengesellschaft, Basel/Schweiz

30. Nov. 1987

RAN 6101/117

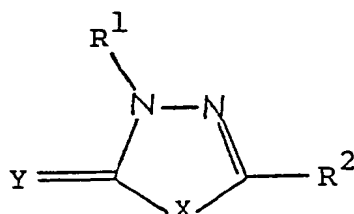
5

Fünfgliedrige Heterozyklen mit drei Heteroatomen,
deren Herstellung und deren Verwendung als
Schädlingsbekämpfungsmittel

10

15 Die vorliegende Erfindung betrifft heterocyclische
Verbindungen, und zwar 1,3,4-Oxadiazol-2(3H)-one und
-thione, 1,3,4-Thiadiazol-2(3H)-one und -thione, und
2,4-Dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one und -thione der allge-
meinen Formel

20



25 worin

R^1 gegebenenfalls mit bis zu 4 Halogenatomen, 1 bis 3
 C_{1-4} -Alkylgruppen, 1 oder 2 Halogenmethylgruppen,
einer C_{1-3} -Alkoxygruppe, einer C_{1-2} -Alkylthio-
gruppe, einer C_{1-3} -Halogenalkoxygruppe, einer C_{1-2} -
30 -Halogenalkylthiogruppe und/oder einer Cyanogruppe
substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls mit 1 oder 2
Halogenatomen, 1 oder 2 Methylgruppen oder einer
Halogenmethylgruppe substituiertes Pyridyl,

35

Pa/15.9.87

R^2 mit bis zu 3 Halogenatomen, einer Methylgruppe, einer Halogenmethylgruppe und/oder 1 oder 2 Methoxygruppen substituiertes Phenyl, wobei mindestens eine der beiden o-Stellungen besetzt ist,

5 X Sauerstoff, Schwefel oder NR^3 ,

Y Sauerstoff oder Schwefel, und

R^3 Methyl, Halogenmethyl oder 2-Propinyl bedeuten.

Die Verbindungen der Formel I sind Schädlingsbe-
10 kämpfungsmittel und eignen sich insbesondere zur Bekämpfung von Insekten und Milben, z.B. Spinnmilben. Somit umfasst die Erfindung auch Schädlingsbekämpfungsmittel, welche Verbindungen der Formel I als Wirkstoffe enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie die Verwendung
15 dieser Verbindungen bzw. Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen.

Der in obiger Definition der Verbindungen der Formel I verwendete Ausdruck "Halogen" umfasst Fluor, Chlor, Brom und
20 Jod. Die Gruppen "Halogenmethyl", " C_{1-3} -Halogenalkoxy" und " C_{1-2} -Halogenalkylthio" können jeweils einen oder mehrere (gleiche oder verschiedene) Halogensubstituenten aufweisen. Auch in der substituierten Phenylgruppe R^1 bzw. R^2 sowie im Falle von R^1 = substituiertes Pyridyl können die
25 Substituenten gleich oder verschieden sein. Diejenigen Alkyl-, Alkoxy- bzw. Halogenalkoxygruppen, die 3 oder 4 Kohlenstoffatome enthalten, können geradkettig oder verzweigt sein.

30 Bedeutet R^1 mit bis zu 4 Halogenatomen substituiertes Phenyl, weist dieses insbesondere 1 bis 4 Fluoratom, 1 bis 3 Chloratom, ein Bromatom und/oder ein Jodatom auf. Bedeutet R^1 hingegen mit 1 oder 2 Halogenatomen substituiertes Pyridyl, weist dieses insbesondere 1 oder 2 Fluor-
35 atome, 1 oder 2 Chloratom oder ein Bromatom auf. Im Falle von R^2 , das mit bis zu 3 Halogenatomen substituiertes Phenyl bedeuten kann, sind als Substituenten insbesondere 1

bis 3 Fluoratome, 1 oder 2 Chloratome, ein Bromatom und/oder ein Jodatom vorhanden.

R^1 bedeutet vorzugsweise eine mono- oder disubstituierte Phenylgruppe, in der die Substituenten ein oder zwei Fluoratome, ein oder zwei Chloratome, ein Bromatom, eine oder zwei Methylgruppen, eine Trifluormethylgruppe und/oder eine Halogenmethoxygruppe sind und eine o-Stellung besetzt ist. Besonders bevorzugt sind in diesem Fall Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl.

Unabhängig von der Bedeutung von R^1 bedeutet R^2 vorzugsweise eine mono- oder disubstituierte Phenylgruppe, in der die Substituenten ein oder zwei Fluoratome, ein oder zwei Chloratome und/oder ein Bromatom sind. Besonders bevorzugt bedeutet R^2 2-Chlorphenyl, 2-Chlor-4-fluorphenyl, 2-Chlor-6-fluorphenyl oder 2,6-Difluorphenyl.

X steht vorzugsweise für Sauerstoff.

Bevorzugte einzelne Verbindungen der Formel I sind:

- 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(3-chlor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,
3-(2-Chlorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

3-(2-Chlorphenyl)-5-(2,6-dichlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-
2(3H)-on,
5-(2-Chlorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-
1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5 5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-
1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,
3-(2-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-
2(3H)-on und
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-fluorphenyl)-1,3,4-oxa-
10 diazol-2(3H)-on.

Weitere Vertreter von Verbindungen der Formel I sind:

5-(2-Chlorphenyl)-3-(2-fluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-
15 2(3H)-on,
3-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-on,
3-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-5-(2-chlor-6-fluorphenyl)-
1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
20 5-(2,4-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-
1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlor-4-trifluormethyl-
phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
3-(3,5-Dichlor-2,4-difluorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-
25 1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
3-(2-Chlorphenyl)-5-(2-fluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-
2(3H)-on,
5-(2-Bromphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-
2(3H)-on,
30 3-(3-Chlor-o-tolyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-on,
3-(2,5-Dichlor-3-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,6-difluor-
phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-trifluormethoxy-phenyl)-
35 1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-3-(2-methoxy-m-tolyl)-1,3,4-
oxadiazol-2(3H)-on,

3-(2-Aethoxy-m-tolyl)-5-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

3-(2-Aethoxy-3-äthylphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5 5-(2-Chlorphenyl)-3-(2-isopropoxy-m-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-methoxy-p-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

10 5-(2-Chlorphenyl)-3-(4-fluor-2-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2-Chlorphenyl)-3-(4-trifluormethoxy-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

3-[3,5-Dichlor-4-(1,1,2,2-tetrafluoräthoxy)-phenyl]-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

15 5-(2-Chlorphenyl)-3-[2,5-dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropoxy)-phenyl]-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlor-5-trifluormethylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

20 5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-p-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

3-(2-Chlorphenyl)-5-(2-chlor-4,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

25 3-(3-Chlor-2-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

3-(2-Cyanophenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

30 3-(2-Chlorphenyl)-5-(2-chlor-5-fluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(3-Chlor-2,4-difluorphenyl)-5-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

3-(3-Chlor-4-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

35 3-(3,5-Dichlor-o-tolyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

- 3-(2,3-Dichlorophenyl)-5-(2,6-difluorophenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-on,
3-(3-Chlor-2-pyridyl)-5-(2,6-difluorophenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-on,
5 5-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-
tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,
5-(2-Chlor-4-fluorophenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-
tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,
5-(2,6-Difluorophenyl)-3-(2-methoxy-m-tolyl)-1,3,4-
10 oxadiazol-2(3H)-thion,
5-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-3-(3-chlor-o-tolyl)-1,3,4-
oxadiazol-2(3H)-thion,
5-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-2-(2,3-dichlorophenyl)-4-methyl-
2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on,
15 5-(2-Chlorophenyl)-4-methyl-2-(2,6-dichlor-4-pyridyl)-
2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on,
4-Difluormethyl-5-(2,6-difluorophenyl)-2-(α,α,α -
trifluor-o-tolyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on,
2-(2-Chlorophenyl)-5-(2-chlor-6-fluorophenyl)-4-difluor-
20 methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on,
2-(2-Chlorophenyl)-4-difluormethyl-5-(2,6-difluorophenyl)-
2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on,
5-(2-Chlor-4-fluorophenyl)-4-difluormethyl-2-
(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-
25 3-on,
2-(3-Chlor-o-tolyl)-5-(2,6-difluorophenyl)-4-methyl-2,4-
dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on,
2-(2-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorophenyl)-4-methyl-2,4-
dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on,
30 2-(2-Bromphenyl)-5-(2-chlor-6-fluorophenyl)-4-methyl-
2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on,
5-(2-Chlor-4-fluorophenyl)-4-methyl-2-(α,α,α -tri-
fluor-o-tolyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on,
5-(2,6-Difluorophenyl)-4-methyl-2-(α,α,α -trifluor-
35 o-tolyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion,
3-(2-Chlorophenyl)-5-(2,4-dichlorophenyl)-1,3,4-oxadiazol-
2(3H)-on,

- 5-(2-Chlor-4-fluorophenyl)-3-(2,6-difluorophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
3-(2-Chlor-5-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,6-difluorophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5 2-(3,4-Dichlorophenyl)-5-(2,6-difluorophenyl)-4-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on,
5-(2,6-Difluorophenyl)-3-(2-trifluormethoxy-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-3-(2-difluormethoxy-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
10 3-[2,5-Dichlor-4-(1,1,2,2-tetrafluoräthoxy)-phenyl]-5-(2,6-difluorophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2,6-Difluorophenyl)-3-[4-(1,1,2,2-tetrafluoräthoxy)-3-trifluormethyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
15 5-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-3-(4-trifluormethoxy-3-trifluormethyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
3-[4-(2-Chlor-1,1,2-trifluoräthoxy)-3,5-dichlorophenyl]-5-(2,6-difluorophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
3-[3,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropoxy)-phenyl]-5-(2,6-difluorophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
20 5-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-3-(2-chlor-4-trifluormethylthio-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Methoxyphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
25 3-(4-Chlor-3,5-difluorophenyl)-5-(2-chlor-6-fluorophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
3-(2,4-Difluorophenyl)-5-(2,6-difluorophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2,6-Difluorophenyl)-3-(2,3,4-trichlorophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
30 3-(4-Brom-2-fluor-5-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,6-difluorophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2,6-Difluorophenyl)-3-(4-fluor-3-trifluormethyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
35 3-(2-Brom-4-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,6-difluorophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

- 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-fluor-5-trifluormethyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 5-(2-Chlorphenyl)-3-(2,6-difluor-4-trifluormethyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 5 5-(2,4,6-Trifluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-difluormethyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 10 5-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-3-(5-chlor-2,3,4-trifluor-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 3-(3-Chlor-2-fluor-4-trifluormethoxy-phenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 3-(2,3-Dichlor-5-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,6-difluor-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 15 3-(3-Chlor-2-fluor-5-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 3-(2-Chlor-3-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,6-difluor-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(3-fluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 20 3-(3-Chlor-2,5-dimethylphenyl)-5-(2-chlor-6-fluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2,3,5-trifluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 25 5-(2,6-Difluorphenyl)-3-[2-(1,1,2,2-tetrafluoräthoxy)-phenyl]-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 3-(4-Chlor-3-chlordifluormethoxy-phenyl)-5-(2,6-difluor-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 3-(2-Chlorphenyl)-5-(2-fluor-6-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 30 3-(2-Chlorphenyl)-5-(2-trifluormethoxy-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-[2-(2-chloräthoxy)-phenyl]-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 35 3-(3-Chlor-2-fluorphenyl)-5-(2-chlor-6-fluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

- 3-(3-Chlor-2-fluorphenyl)-5-(2-chlor-6-fluorphenyl)-
1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2,3-dichlorphenyl)-1,3,4-
oxadiazol-2(3H)-on,
5 5-(2-Chlorphenyl)-3-(3-chlor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-
2(3H)-on,
3-(3-Chlor-2-fluorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-
oxadiazol-2(3H)-on,
3-(2-Chlor-6-fluor-4-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,6-
10 difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
3-(2-Chlor-4-trifluormethoxy-phenyl)-5-(2,6-difluor-
phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-fluor-4-trifluormethyl-
thio-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
15 3-[4-(2-Chlor-1,1,2-trifluoräthylthio)-2-fluorphenyl]-
5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(4-fluor-2-trifluormethoxy-
phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlorphenyl)-3-[4-(2,2-dichlor-1,1-difluoräthoxy)-
20 phenyl]-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(4-trifluormethoxy-3-trifluor-
methyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
3-(2-Chlor-m-tolyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadia-
zol-2(3H)-thion,
25 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2,3-dichlorphenyl)-1,3,4-
oxadiazol-2(3H)-thion,
3-(2-Chlorphenyl)-5-(2-chlor-4-fluorphenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-thion,
3-(2-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxa-
30 diazol-2(3H)-thion,
3-(2-Chlorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-thion,
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-fluorphenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-thion,
35 5-(2-Chlorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-
1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,

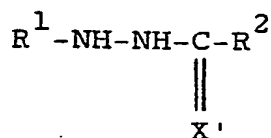
- 5-(2-Chlorphenyl)-3-(3-chlor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,
- 3-(3-Chlor-2-fluorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,
- 5 3-(2,3,4,5-Tetrafluorphenyl)-5-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,
- 5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(2-fluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlor-3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 10 3-(2-Chlor-5-methoxy-phenyl)-5-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 3-(3,4-Dichlorphenyl)-5-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 15 5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion,
- 3-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxy-phenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 3-[2-Chlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropoxy)-3-trifluor-methyl-phenyl]-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
- 20 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,
- 3-(3-Chlor-o-tolyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,
- 25 3-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,
- 3-(2,6-Dichlor-4-trifluormethoxy-phenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion und
- 3-[2-Chlor-4-(2-chlor-1,1,2-trifluoräthoxy)-5-trifluor-methyl-phenyl]-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion.
- 30

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass

35 man

- a) zwecks Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel

I, in denen X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, ein Hydrazid der allgemeinen Formel



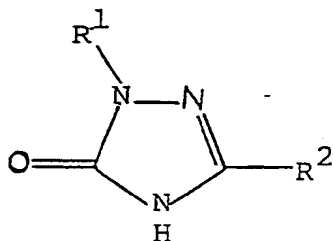
II

5

worin R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und X' Sauerstoff oder Schwefel bedeutet,

10 mit Phosgen, Chlorameisensäure-trichlormethylester oder einem Chlorameisensäure-niederalkylester (Y = Sauerstoff) bzw. mit Thiophosgen oder Schwefelkohlenstoff (Y = Schwefel) umgesetzt,

15 b) zwecks Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel I, in denen X NR^3 und Y Sauerstoff bedeuten, ein 2,4-Dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on der allgemeinen Formel



III

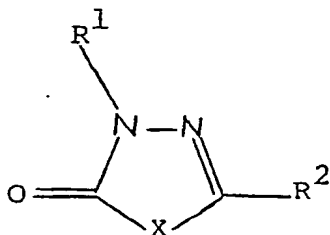
20

25 worin R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

einer Alkylierung unterwirft, oder

c) zwecks Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel I, in denen Y Schwefel bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

35



I'

worin R^1 , R^2 und X die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit einem Schwefelungsmittel behandelt.

5 Die Umsetzung nach Verfahrensvariante a) wird im Falle der Verwendung von Phosgen, Chlorameisensäure-trichlor-methylester oder Thiophosgen zweckmässigerweise so durchge-
führt, dass man eine Lösung oder Suspension des Hydrazids
10 der Formel II in einem inerten Lösungs- bzw. Verdünnungs-
mittel, wie einem chlorierten aliphatischen Kohlenwasser-
stoff, z.B. Methylenchlorid oder Chloroform; einem aromati-
schen Kohlenwasserstoff, z.B. Toluol; einem Essigsäure-
-niederalkylester, z.B. Aethylacetat; oder einem aliphati-
schen oder cyclischen Aether, z.B. Dioxan, mit einer Lösung
15 von Phosgen bzw. Thiophosgen in demselben Lösungs- bzw.
Verdünnungsmittel, insbesondere in Toluol; oder mit flüssi-
gem Chlorameisensäure-trichlormethylester ("Diphosgen") be-
handelt, und zwar vorzugsweise bei Temperaturen zwischen der
Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktions-
20 gemisches, besonders bevorzugt im Temperaturbereich von 55°C
bis 110°C. Dabei wird vorzugsweise mit einem geringen
Ueberschuss an Phosgen, Diphosgen oder Thiophosgen gearbei-
tet, wobei das Molverhältnis Hydrazid II: Phosgen oder
Thiophosgen bzw. Diphosgen ca. 1:1,05-5 bzw. 1:0,55-2,5
25 beträgt.

Es kann bei der Umsetzung vorerst zumindest teilweise eine Additionsreaktion stattfinden, wobei ein Zwischenpro-
dukt der allgemeinen Formel IV

30



35 worin R^1 , R^2 , X' und Y die oben angegebenen Bedeu-
tungen besitzen und Z Chlor oder Trichlormethoxy
bedeutet,

gebildet wird. Die Cyclisierung von IV kann dadurch erfolgen, dass man das überschüssige Phosgen bzw. Thiosphosgen abdampft, das verbleibende Rohgemisch erneut in ein inertes Lösungsmittel, wie einen chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoff, z.B. Methylenchlorid; einen aromatischen Kohlenwasserstoff, z.B. Toluol; ein niederes Alkanol, z.B. Methanol; oder einen aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Tetrahydrofuran, aufnimmt, und die Lösung in Gegenwart einer Hilfsbase, z.B. von Triäthylamin, gegebenenfalls mit Alkyl substituiertem Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin oder N,N-Dimethylanilin, kurze Zeit auf Rückflusstemperatur erhitzt. Zweckmässigerweise beträgt das Molverhältnis eingesetzte Base:Hydrazid II ca. 1,0 bis 2,0:1.

Im Falle der Verwendung eines Chlorameisensäure-niederalkylesters, insbesondere des Aethylesters, als zweiten Reaktionsteilnehmers erfolgt die Umsetzung zweckmässigerweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie eines chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffes, z.B. Chloroform; eines aromatischen Kohlenwasserstoffes, z.B. Toluol; eines aliphatischen oder cyclischen Aethers, z.B. Tetrahydrofuran; oder Acetonitril, sowie unter Verwendung einer Hilfsbase, z.B. Triäthylamin, bei Temperaturen von 0°C bis zur Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches. Es werden zweckmässigerweise stöchiometrische Mengen Hydrazid und Ester eingesetzt, oder es wird mit einem geringen Ueberschuss, und zwar bis zu einem 40%-igen Ueberschuss, am Ester gearbeitet. Auch die Hilfsbase wird in stöchiometrischer Menge oder in einem geringen Ueberschuss, also bis zu ca. 40%-igem Ueberschuss, eingesetzt. Bei dieser Umsetzung findet vorerst eine Additionsreaktion statt, wobei ein Zwischenprodukt der oben angegebenen allgemeinen Formel IV, in der R^1 , R^2 , X' und Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und Z Niederalkoxy, insbesondere Aethoxy, bedeutet, gebildet wird. Dieses Zwischenprodukt wird dann durch Erhitzen cyclisiert, und zwar gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie eines gegebenenfalls chlorier-

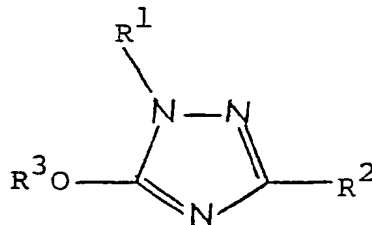
ten aromatischen Kohlenwasserstoffes, z.B. Xylol oder o-Dichlorbenzol, und zweckmässigerweise unter Verwendung einer katalytischen Menge einer Base, z.B. Dimethylamino-pyridin. Besonders bevorzugt wird jedoch in der Schmelze, 5 also im Temperaturbereich von 120°C bis 200°C, cyclisiert. Für weitere Details über die Umsetzung eines Hydrazides mit einem Chlorameisensäure-niederalkylester wird auf J. Het. Chem., 23, 417 (1986) verwiesen.

10 Im Falle der Verwendung von Schwefelkohlenstoff als zweitem Reaktionsteilnehmer in der Verfahrensvariante a) erfolgt die Umsetzung zweckmässigerweise ebenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Aethanol, Methylcellosolve oder Wasser, sowie unter Verwendung einer 15 Base, z.B. Kaliumhydroxid, Natriummethylat oder Dimethylamin, bei Temperaturen von 0°C bis zur Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches. Dabei wird der Schwefelkohlenstoff und die Base jeweils in stöchiometrischer Menge oder in einem geringen Ueberschuss von bis zu ca. 40%-igem eingesetzt. 20 Auch bei dieser Umsetzung findet vorerst eine Additionsreaktion statt, wobei in diesem Fall ein Zwischenprodukt der oben angegebenen allgemeinen Formel IV, in der R^1 , R^2 und X' die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und Y und Z Schwefel bedeuten, als Salz erhalten wird. 25 Dieses Salz wird dann durch Behandlung mit einer Mineralsäure, z.B. Salzsäure, cyclisiert, und zwar zweckmässigerweise in demselben Verdünnungsmittel und/oder Wasser.

Bei der Verfahrensvariante b) steht der Ausdruck "Alkylierung" für die Einführung einer Methyl-, Halogenmethyl- oder 2-Propinylgruppe (R^3) am unsubstituierten Stickstoffatom (-NH-) des Triazolkerns. Als Alkylierungsmittel wird zweckmässigerweise ein Methyl-, Halogenmethyl- oder 2-Propinylhalogenid, z.B. Methyljodid, Difluorchlormethan oder 35 Propargylbromid, oder Dimethylsulfat, verwendet. Die Alkylierung erfolgt zweckmässigerweise in einem inerten Verdünnungsmittel, in dem das Ausgangsmaterial III entweder

gelöst oder suspendiert ist, und zudem vorzugsweise in Gegenwart eines säurebindenden Mittels. Als Verdünnungsmittel eignen sich insbesondere aliphatische Ketone, z.B. Aceton und Methyläthylketon; aliphatische und cyclische Aether, z.B. Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran, aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol; Acetonitril; Dimethylformamid; Dimethylpropylenharnstoff; Dimethylsulfoxid; Alkohole, z.B. Aethanol und Methylcellosolve; sowie Wasser. Beispiele geeigneter säurebindender Mittel sind Natriumhydrid; Alkalimetallcarbonate, z.B. Natrium- und Kaliumcarbonat; Alkalimetallhydrogencarbonate, z.B. Natriumhydrogencarbonat; und Trialkylamine, z.B. Triäthylamin. Diese Mittel werden vorzugsweise in stöchiometrischer Menge oder sogar in Ueberschuss, d.h. im Moläquivalentbereich von 1,0 bis ca. 5,0, verwendet. Zudem sind vorzugsweise katalytische Mengen (ca. 1 bis 10 Gewichtsprozent) Dimethylaminopyridin vorhanden. Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung dieser Verfahrensvariante in einem grossen Bereich variiert werden, wobei im allgemeinen bei Temperaturen zwischen -20°C und 160°C , vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C , gearbeitet wird.

Es kann sich bei der Alkylierung ein Nebenprodukt der allgemeinen Formel



worin R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

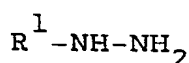
bilden. Dieses Nebenprodukt ist normalerweise in verhältnismässig kleiner Menge, also bis ca. 5 Gewichtsprozent, vorhanden und besitzt selber pestizide Eigenschaften, wenn auch im allgemeinen weniger ausgeprägt als im Falle der erfindungsgemässen Verbindungen I. Das Nebenprodukt kann nach üblichen Methoden, z.B. Chromatographie oder fraktionierte

Kristallisation, vom Hauptprodukt der Formel I abgetrennt werden.

Zur Schwefelung nach Verfahrensvariante c) wird zweckmässigerweise Phosphorpentasulfid, gegebenenfalls in Gegenwart von Pyridin, z.B. als Phosphorpentasulfid-Pyridin (1:2)-Komplex, das Lawesson-Reagens 2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-dithioxo -1,3,2,4-dithiaphosphetan [siehe z.B. S.-O. Lawesson et al., Bull. Soc. Chim. Belg. 87, 229-238 (1978)] oder das Davy-Reagens 2,4-Bis-(methylthio)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan (siehe z.B. Sulfur Lett. 1983, 1, 167) verwendet, wobei dieses vorzugsweise in stöchiometrischer Menge oder in geringem Ueberschuss (z.B. bis zu 20%) eingesetzt wird. Zweckmässigerweise wird in einem inerten organischen Verdünnungsmittel, wie einem gegebenenfalls halogenierten Aromaten, z.B. Toluol oder Dichlorbenzol, oder einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Dimethoxyäthan, und bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei Temperaturen zwischen 80°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, gearbeitet. Zudem wird vorteilhaft eine katalytische Menge, also ca. 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge der Verbindung I', Hexamethylphosphortriamid zugesetzt.

Die Isolierung und die Reinigung der so hergestellten Verbindungen der Formel I können nach an sich bekannten Methoden, z.B. Umkristallisieren, Destillieren oder Säulenchromatographie, erfolgen.

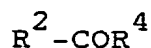
Die als Ausgangsmaterialien in der Verfahrensvariante a) verwendeten Hydrazide der Formel II, in denen X' Sauerstoff bedeutet, sind entweder bekannt oder können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung von entsprechenden Hydrazinen der allgemeinen Formel



V

worin R^1 die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder deren Säureadditionssalzen, z.B. Hydrochloriden, mit substituierten Benzoessäurehalogeniden oder -niederalkylestern der allgemeinen Formel

5



VI

worin R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzt und R^4 Fluor, Chlor oder Brom, oder nieder Alkoxy, insbesondere C_{1-3} -Alkoxy, bedeutet,

in Gegenwart einer Base, wie beispielsweise Pyridin, Triäthylamin, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Calciumoxid, unter den dem Fachmann geläufigen Reaktionsbedingungen. So behandelt man beispielsweise das

Hydrazin V oder ein Säureadditionssalz davon in einem inerten Verdünnungsmittel, wie einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff, z.B. Toluol, einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. tert. Butylmethylether oder Tetrahydrofuran; einem aliphatischen Ester, z.B. Aethylacetat; einem Alkohol, z.B. Aethanol; Wasser; oder einem Gemisch von zwei oder mehreren dieser Verdünnungsmittel, mit dem Benzoessäurederivat VI. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Säureadditionssalz, z.B. das Hydrochlorid, des Hydrazins V in Wasser vorgelegt und das wässrige Medium mit einem mit Wasser nichtmischbaren organischen Lösungsmittel, z.B. Toluol, tert. Butylmethylether oder - vorzugsweise - Aethylacetat, überschichtet. Durch Zusatz einer anorganischen Base als säurebindenden Mittels, z.B. Natriumhydroxid, Natrium- oder Kaliumcarbonat, oder Calciumoxid, wird vorerst das Hydrazin V freigesetzt und dieses in die organische Phase aufgenommen. Diese Base wird zweckmässigerweise in stöchiometrischer Menge oder in einem Ueberschuss von bis zu einem 4:1-Molverhältnis bezogen auf die Menge Hydrazinsalz eingesetzt. Anschliessend wird das Benzoessäurefluorid oder -chlorid VI (R^4 =Fluor bzw. Chlor), gegebenenfalls im verwendeten Lösungsmittel gelöst, zur organischen Phase zugetropft, in der die Reaktion dann

stattfindet. Die freiwerdende Säure wird dabei in die wässrige Phase aufgenommen. Die Isolierung des Hydrazins II erfolgt zweckmässigerweise durch Abtrennen der organischen Phase, gefolgt vom Entfernen, z.B. mittels Destillierens,
5 des organischen Lösungsmittels.

Im allgemeinen liegen die Reaktionstemperaturen zwischen -20°C und dem Siedepunkt des verwendeten Verdünnungsmittels, vorzugsweise zwischen 0°C und 80°C, bzw.
10 bei Verwendung des Zweiphasensystems zwischen 5°C und ca. 30°C. Vorzugsweise wird im letzteren Fall bei Raumtemperatur gearbeitet.

Die als Ausgangsmaterialien in der Verfahrensvariante
15 a) verwendeten Hydrazide der Formel II, in denen X' Schwefel bedeutet, können dadurch hergestellt werden, dass man ein Hydrazid der Formel II, in der X' Sauerstoff bedeutet, mit einem Schwefelungsmittel, wie dem oben erwähnten Lawesson-Reagens in Toluol, behandelt, und zwar zweckmässigerweise
20 unter den im Zusammenhang mit der Verfahrensvariante c) oben erwähnten Reaktionsbedingungen.

Eine weitere Methode zur Herstellung dieser Hydrazide besteht darin, dass man ein Benzhydrazinoylchlorid der allgemeinen Formel
25



30

worin R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart einer Base, z.B. Triäthylamin, versetzt. Dieses Verfahren ist u.a. in Can. J.
35 Chem., 52, 879 (1974) näher beschrieben.

Die als Ausgangsmaterialien der Verfahrensvariante b)

verwendeten 2,4-Dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one der Formel III sind zum Teil aus der europäischen Patentpublikation Nr. 208.321 bekannt geworden und können z.B. gemäss den nachfolgenden Reaktionsschemata 1 und 2 hergestellt werden:

5

10

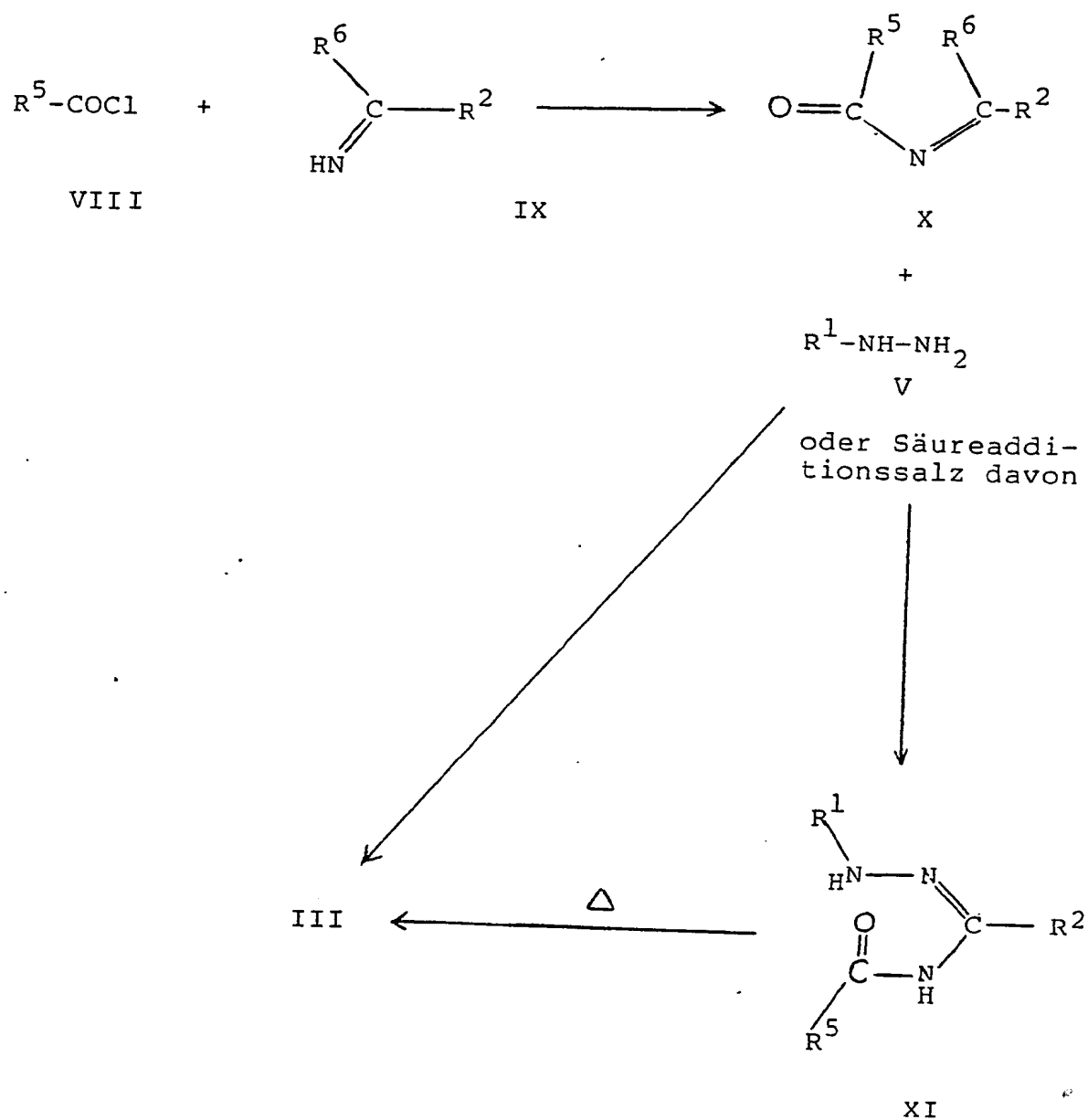
15

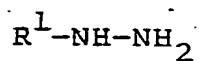
20

25

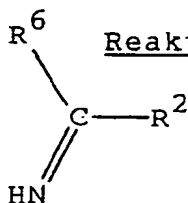
30

35

Reaktionsschema 1

Reaktionsschema 2

+



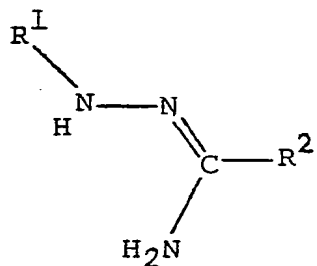
IX

V

oder Säureadditions-
salz davonoder Säureadditions-
salz davon

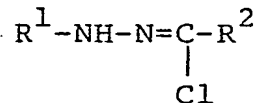
II

Chlorierung



XII

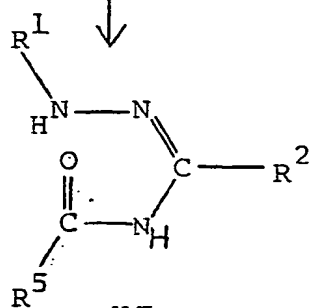
Aminolyse



VII

oder Säureadditions-
salz davonPhosgen, Diphosgen oder
Chlorameisensäure-
niederalkylesterChlorameisensäure-
niederalkylesterNatrium- oder
Kaliumcyanat

III



XI

 Δ

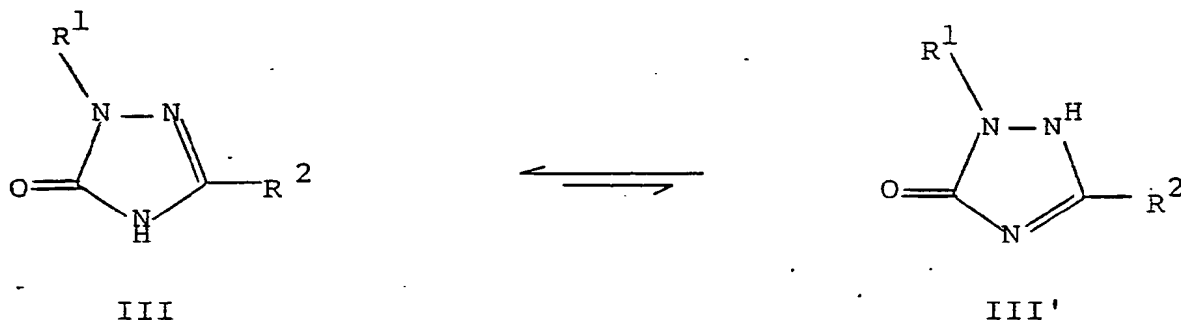
In den Reaktionsschemata besitzen R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen; R^5 und R^6 bedeuten nieder Alkoxy, insbesondere C_{1-3} -Alkoxy, wie Methoxy oder Aethoxy.

- 5 Die erste Methode zur Herstellung der Ausgangsmaterialien III (Reaktionsschema 1) besteht darin, einen Chlorameisensäure-niederalkylester der Formel VIII mit einem Benzimidsäure-alkylester der Formel IX umzusetzen und den so hergestellten N-Alkoxycarbonyl-benzimidsäureester der Formel
- 10 X mit einem Hydrazin der Formel V oder mit einem Säureadditionssalz davon zur Reaktion zu bringen. Die erste Stufe erfolgt zweckmässigerweise in Gegenwart einer Base, insbesondere einer sterisch gehinderten Base, wie 2,6-Lutidin oder sym-Collidin, sowie in Gegenwart eines inerten Ver-
- 15 dünnungsmittels, wie eines Kohlenwasserstoffes, z.B. n-Heptan oder Petroleumbenzin, bei erhöhter Temperatur, z.B. bei der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches. Dieses Verfahren ist beispielsweise in Synthesis 1983, 483-6 exemplifiziert. Die Umsetzung der Verbindung der Formel X
- 20 mit dem Hydrazin der Formel V oder mit einem Säureadditionssalz davon, z.B. einem Salz mit einer Mineralsäure, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, oder mit einer organischen Säure, wie Oxalsäure, erfolgt zweckmässigerweise in einem inerten Verdünnungsmittel, wie einem chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff, z.B. Tetrachlor-
- 25 kohlenstoff, 1,1,2-Trichloräthan oder 1,2-Dichlorbenzol; einem Alkohol, z.B. Aethanol oder Methylcellosolve; einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Diäthylenglykoldiäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan; einem aliphatischen Nitril, z.B. Acetonitril; einem aliphatischen oder
- 30 aromatischen Kohlenwasserstoff, z.B. n-Heptan, Toluol oder o- oder p-Xylol; oder Dimethylformamid. Bei Verwendung eines Mineralsalzes oder eines organischen Salzes des Hydrazins der Formel V wird vorzugsweise auch noch in Gegenwart eines
- 35 säurebindenden Mittels, z.B. Triäthylamin, 6-Aethyl-2-methylpyridin, 2,6-Lutidin oder Natriumacetat, umgesetzt. Die Reaktionstemperaturen können in einem grossen Bereich

variiert werden, wobei im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 20°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C, gearbeitet wird.

5

Gemäss Schema 1 kann aber vorerst auch nur eine Hydrazinaddition stattfinden, und zwar unter Bildung einer Verbindung der Formel XI. Die Verbindung kann nach Isolierung durch Erhitzen auf ca. 140-220°C (in der Schmelze) unter
 10 Abspaltung des niederen Alkanols R⁵H in das entsprechende 2,4- oder 1,2-Dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on der Formel III bzw. III'



übergeführt werden. Die Isolierung der Verbindung XI ist jedoch nicht erforderlich: Falls man der N-Alkoxycarbonyl-benzimidssäureester X mit dem Hydrazin V in einem gegebenenfalls chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoff, wie
 25 Toluol oder 1,2-Dichlorbenzol, bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C umsetzt, und man anschliessend auf ca. 110-160°C erhitzt, bildet sich die Verbindung XI. Zweckmässigerweise wird dabei das gebildete Alkanol R⁵H aus dem Reaktionsgemisch azeotrop abdestilliert.

30

Bei der zweiten Methode zur Herstellung der Ausgangsmaterialien III (Reaktionsschema 2) handelt es sich in der wesentlichen Verfahrensstufe um die Cyclisierung des Amidrazons der Formel XII oder eines Säureadditionssalzes davon,
 35 z.B. des Hydrochlorids, mit Phosgen, Diphosgen oder einem Chlorameisensäure-niederalkylester (vorzugsweise einem C₁₋₃-Alkylester), und zwar zweckmässigerweise in Gegenwart

eines inerten Verdünnungsmittels und unter Verwendung eines säurebindenden Mittels. Als Verdünnungsmittel eignen sich insbesondere chlorierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. 1,1,2-Trichloräthan und
5 1,2-Dichlorbenzol; aliphatische oder cyclische Aether, z.B. Diäthylenglykol-diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan; aliphatische Nitrile, z.B. Acetonitril; aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol und o- und/oder p-Xylol; und Pyridin. Vorzugsweise wird ein tertiäres Amin,
10 wie Triäthylamin oder Pyridin, als säurebindendes Mittel benutzt. Die Reaktionstemperaturen können in einem grossen Bereich variiert werden, wobei zweckmässigerweise bei Temperaturen zwischen 0°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches gearbeitet wird.

15

Bei dieser Methode findet gelegentlich, insbesondere bei Verwendung eines Chlorameisensäure-niederalkylesters, vorerst nur Carbamoylierung statt, wobei zunächst eine
Verbindung der Formel XI, in der R⁵ nieder Alkoxy bedeutet,
20 gebildet wird. Diese Verbindung kann gegebenenfalls nach Isolierung in das entsprechende 2,4-Dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on der Formel III übergeführt werden, und zwar unter den Reaktionsbedingungen des Schemas 1.

25

Eine weitere Methode zur Herstellung der Ausgangsmaterialien III besteht darin, ein Benzhydrazinoylchlorid der Formel VII mit Natrium- oder Kaliumcyanat umzusetzen [siehe Reaktionsschema 2 sowie Gazz. Chim. Ital. 68, 147 (1968)]. Die Umsetzung erfolgt zweckmässigerweise in einem
30 inerten Verdünnungsmittel, wie Aethanol, Aceton, Acetonitril, Essigsäure, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Wasser oder einem Gemisch von zwei oder mehreren dieser Verdünnungsmittel, z.B. einem Aethanol/Wasser- oder Aceton/Wasser-Gemisch. In solchen Gemischen ist vorzugsweise
35 ca. 5 bis 25 Volumenprozent Wasser vorhanden. Die Reaktionstemperaturen können in einem grossen Bereich variiert werden, und zwar von ca. -10°C bis zur Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

Das Natrium- oder Kaliumcyanat wird dabei in stöchiometrischer Menge oder in einem geringen Ueberschuss, und zwar in bis zu einem 3:1-Molverhältnis bezogen auf die Menge Benzhydrazinoylchlorid VII, eingesetzt.

5

Die Amidrazone XII selber und deren Säureadditionssalze sind entweder bekannt oder können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise dadurch, dass man ein Hydrazin der Formel V oder ein Säureadditionssalz davon, z.B. das Hydrochlorid, mit einem Benzimidsäure-alkylester der Formel IX oder mit einem Säureadditionssalz davon, z.B. dem Hydrochlorid- oder Tetrafluorboratsalz, umsetzt. Die Umsetzung erfolgt gegebenenfalls in einem inerten Verdünnungsmittel, wie einem chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoff, z.B. Methylenchlorid; einem Aromaten, z.B. Toluol; einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan; einem niederen Alkanol, z.B. Aethanol; oder Pyridin, bei relativ niedrigen Temperaturen, z.B. zwischen 0°C und ca. 60°C. Vorteilhaft werden dabei die Ausgangsmaterialien der Formeln V und IX in stöchiometrischer Menge eingesetzt.

Eine weitere Methode zur Herstellung dieser Amidrazone besteht darin, dass man ein Hydrazid der Formel II' mit Phosphoroxychlorid gegebenenfalls in geringem Ueberschuss, also mit ca. 1,005 bis 4, besonders bevorzugt mit ca. 1,02 bis 1,15 Äquivalenten Phosphoroxychlorid pro Äquivalent Hydrazid, behandelt, und zwar bei Temperaturen zwischen 85°C und 110°C und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Toluol, Dioxan oder 1,2-Dichloräthan, besonders bevorzugt bei 100°C in Gegenwart von Toluol, um zu dem entsprechenden Benzhydrazinoylchlorid der Formel VII zu gelangen, und dies dann einer Aminolyse unterwirft. Dazu wird beispielsweise eine Lösung des Benzhydrazinoylchlorids in einem inerten Lösungsmittel, wie einem Aromaten, z.B. Toluol, oder einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Diäthyläther oder Dioxan, vorgelegt

und bei ca. -40°C bis 20°C mit einer Lösung von Ammoniak in Aethanol oder Wasser bzw. mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Besonders bevorzugt wird das Reaktionsgemisch der Chlorierung direkt in ein gut gekühltes Gemisch von wässrigem Ammoniak in Dioxan oder Aethanol, oder vom trockenen Ammoniak in Diäthyläther oder Aethanol eingetragen und alsdann das Produkt der Formel XII durch Extraktion mit einer geeigneten Säure, z.B. Salzsäure, als entsprechendes Salz in wässriger Lösung abgetrennt. Durch Zugabe einer Base, z.B. Natronlauge, lässt sich das Amidrazon XII in reinem Zustand isolieren. Bei dieser Prozedur ist es vorteilhaft, die Aminolyse bei tiefen Temperaturen, z.B. zwischen -50°C und 10°C , vorzugsweise zwischen -20°C und 5°C , durchzuführen, insbesondere deshalb, weil sonst das Benzhydrazinoylchlorid VII zur Dimerisierung neigt.

Als Alternative zur unmittelbaren Behandlung des Reaktionsgemisches der Chlorierung mit Ammoniak kann man dieses Reaktionsgemisch in Wasser aufnehmen und unter gutem Rühren das Benzhydrazinoylchlorid VII mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel aus der wässrigen Phase extrahieren. Dabei wird überschüssiges Chlorierungsmittel entfernt. Als organische Lösungsmittel zu diesem Zwecke eignen sich aliphatische Aether, z.B. Diäthyläther und tert. Butylmethyläther, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Methylenchlorid, und aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. n-Hexan und Toluol. Vorzugsweise werden jedoch wässrig-organische Gemische, z.B. Toluol/Wasser-Gemische, verwendet. Gegebenenfalls kann vor dem Extrahieren die wässrige Phase durch Zusatz einer Base auf einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 7 eingestellt werden. Nach erfolgtem Extrahieren kann das Benzhydrazinoylchlorid aus dessen Lösung im organischen Lösungsmittel isoliert und der anschliessenden Aminolyse zum Amidrazon XII bzw. der direkten Umsetzung mit Natrium- oder Kaliumcyanat zum 2,4-Dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on III unterworfen werden.

Die als Ausgangsmaterialien der Verfahrensvariante c) verwendeten Verbindungen der Formel I' sind als Untergruppe der Verbindungen der Formel I gemäss Verfahrensvariante a) (X= Sauerstoff oder Schwefel) bzw. b) (X= NR³) zugänglich.

5

Die restlichen Ausgangsmaterialien bzw. Reagenzien, also u.a. die Verbindungen der Formeln V (und deren Säureadditionssalze), VI, VIII und IX, sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

10 Die Isolierung und die Reinigung der so hergestellten Ausgangsmaterialien können ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen, d.h. die Verbindungen der Formel I, sind ganz allgemein als Pestizide von Wert. Sie erweisen sich als besonders wertvoll zur Bekämpfung von Insekten und Milben, insbesondere von

- Homoptera (insbesondere Blattläusen), wie z.B.
20 Aphis fabae, Aphis gossypii, Aphis pomi;
Acyrtosiphon pisum, Acyrthosiphon dirhodum;
Brevicoryne brassicae;
Dysaphis devector, Dysaphis pyri, Dysaphis plantaginea;
Macrosiphum rosae; Macrosiphum avenae;
25 Myzus persicae, Myzus cerasi;
Phorodon humuli;
Rhopalosiphum insertum, Rhopalosiphum padi;
Toxoptera aurantii;
Nasonovia ribisnigri;
30 Hyalopterus pruni;
- Blattflöhe (Psyllina), wie z.B. Psylla piri, Psylla piri-suga, Psylla piricola, Psylla mali; Trioza apicalis;

35

- Weissen Fliegen, wie z.B.
Trialeurodes vaporariorum; Aleurothrixus floccosus;
Bemisia tabaci; Aleurodes proletella; Aleurocanthus
woglumi; Dialeurodes citri;
- 5 - Milben, die bei dem Pflanzenschutz von Bedeutung sind,
wie z.B.
Tetranychidae (Spinnmilben), insbesondere Tetranychus
urticae, Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus
10 turkestanii, Tetranychus McDanieli, Tetranychus
kanzawai; Panonychus ulmi, Panonychus citri;
Phyllocoptruta oleivora;
Aculus schlechtendali;
Phyllocoptes vitis;
- 15 Aceria essigi, Aceria gracilis; Cecidophyopsis ribis;
Eriophyes vitis;
Eotetranychus sexmaculatus, Eotetranychus carpini;
Hemitarsonemus latus;
- 20 - Milben, die in der Veterinärmedizin von Bedeutung sind,
wie z.B.
Macronyssus bursa, Macronyssus sylviarum, Macronyssus
lacoti;
Dermanyssus gallinae;
- 25 - Zecken, insbesondere der Familien Ixodidae und
Argasidae und der Ordnungen Boophilus, Amblyomma,
Hyalomma, Rhipicephalus, Ixodes, Argas und Ornithodoros.
- 30 Die erfindungsgemässen Verbindungen wirken als Kontakt-
und Frassgifte. Zudem werden einige der Verbindungen von
verschiedenen Pflanzen aufgenommen, so dass die zu bekäm-
pfenden Schädlinge beim Fressen der Pflanzen vernichtet
werden. Diese Verbindungen weisen also systemische Wirkung
35 auf.

Das erfindungsgemässe Schädlingsbekämpfungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I, wie oben definiert, sowie Formulierungshilfsstoffe enthält. Das
5 Mittel enthält zweckmässigerweise zumindest einen der folgenden Formulierungshilfsstoffe:

Feste Trägerstoffe; Lösungs- bzw. Dispersionsmittel; Tenside (Netz- und Emulgiermittel); Dispergatoren (ohne
10 Tensidwirkung); und Stabilisatoren.

Unter Verwendung solcher und anderer Hilfsstoffe können die Verbindungen der Formel I in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Suspensionen, Emulsionen,
15 emulgierbare Konzentrate, Pasten, Schäume, Stäube, Pulver und Granulate.

Als feste Trägerstoffe kommen im wesentlichen in Frage: natürliche Mineralstoffe, wie Kaolin, Tonerden, Kieselgur,
20 Talkum, Bentonit, Kreide, Kalkstein, Quarz, Dolomit, Attapulgit, Montmorillonit und Diatomeenerde; synthetische Mineralstoffe, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; organische Stoffe, wie Cellulose, Stärke, Harnstoff und Kunstharze; und Düngemittel, wie Phosphate und
25 Nitrate, wobei solche Trägerstoffe z.B. als Stäube, Pulver oder Granulate vorliegen können.

Als Lösungs- bzw. Dispersionsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Toluol, Xylol, Benzol und
30 Alkylnaphthaline; chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene und Methylenchlorid; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan und Paraffine, z.B. Erdölfraktionen; Alkohole, wie Butanol und Glykol, sowie deren Aether und Ester;
35 Ketone, wie Aceton, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; und stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylsulfoxid, wobei solche

Lösungs- bzw. Dispersionsmittel vorzugsweise Flammpunkte von mindestens 30°C und Siedepunkte von mindestens 50°C aufweisen, und Wasser. Unter den Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln kommen auch in Frage sogenannte verflüssigte gasförmige Streckmittel oder Trägerstoffe, die solche Produkte sind, welche bei Raumtemperatur und unter Normaldruck gasförmig sind. Beispiele solcher Produkte sind insbesondere Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Dichlordifluormethan. Im Falle der Benutzung von Wasser als Lösungsmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfs-
10 lösungsmittel verwendet werden.

Die Tenside (Netz- und Emulgiermittel) können nicht-ionische Verbindungen sein, wie Kondensationsprodukte von Fettsäuren, Fettalkoholen oder fettsubstituierten Phenolen mit Äthylenoxid; Fettsäureester und -äther von Zuckern oder mehrwertigen Alkoholen; die Produkte, die aus Zuckern oder mehrwertigen Alkoholen durch Kondensation mit Äthylenoxid erhalten werden; Blockpolymere von Äthylenoxid und Propylenoxid; oder Alkyldimethylaminoxide.
20

Die Tenside können auch anionische Verbindungen darstellen, wie Seifen; Fettsulfatester, z.B. Dodecylnatriumsulfat, Octadecylnatriumsulfat und Cetyl-natriumsulfat; Alkylsulfonate, Arylsulfonate und fettaromatische Sulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate, z.B. Calcium-Dodecylbenzolsulfonat, und Butyl-naphthalinsulfonate; und komplexere Fettsulfonate, z.B. die Amidkondensationsprodukte von Ölsäure und N-Methyltaurin und das Natriumsulfonat von Dioctylsuccinat.
30

Die Tenside können schliesslich kationische Verbindungen sein, wie Alkyldimethylbenzylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride, Alkyltrimethylammoniumchloride und äthoxylierte quaternäre Ammoniumchloride.
35

Als Dispergatoren (ohne Tensidwirkung) kommen im wesentlichen in Frage: Lignin, Natrium- und Ammoniumsalze

von Ligninsulfonsäure, Natriumsalze von Maleinsäureanhydrid-Diisobutylene-Copolymeren, Natrium- und Ammoniumsalze von sulfonierten Polykondensationsprodukten aus Naphthalin und Formaldehyd, und Sulfitablaugen.

5

Als Dispergatoren, die sich insbesondere als Verdickungs- bzw. Antiabsetzmittel eignen, können z.B. Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Polyvinylalkohol, Alginate, Caseinate und Blutalbumin eingesetzt werden.

10

Beispiele von geeigneten Stabilisatoren sind säurebindende Mittel z.B. Epichlorhydrin, Phenylglycidäther und Soyaepoxide; Antioxidantien z.B. Gallussäureester und Butylhydroxytoluol; UV-Absorber z.B. substituierte Benzophenone, Diphenylacrylnitrilsäureester und Zimtsäureester; und Deaktivatoren z.B. Salze der Aethylendiaminotetraessigsäure und Polyglykole.

15

Die erfindungsgemässen Schädlingsbekämpfungsmittel können neben den Wirkstoffen der Formel I auch andere Wirkstoffe enthalten, z.B. anderweitige Schädlingsbekämpfungsmittel, Schädlingslockstoffe, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Pflanzenwachstumsregulatoren und Düngemittel. Solche Kombinationsmittel eignen sich zur Verstärkung der Aktivität bzw. zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums. Gegebenenfalls können dadurch auch Unzulänglichkeiten von bisher bekannten zugesetzten Mitteln ausgeglichen werden.

25

Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemässen Verbindungen, insbesondere die besonders bevorzugten Verbindungen, mit Vorteil in Kombination mit anderen Akariziden, vor allem mit zur Bekämpfung von mobilen Stadien von Milben geeigneten, eingesetzt werden. Beispiele derartiger Akarizide sind Amitraz, Avermectin, Benzoximate, Bromopropylate, Chlorobenzilate, Cyhexatin, Dicofol, Fenbutatin oxide, Methidathion, Propargite und Aethyl-5,7-dihydro-6H-dibenz-

35

[c,e]azepin-6-carboximidat sowie Pyrethroide mit akarizider Wirkung, wie beispielsweise Fluvalinate, Biphenthrin und Cyano-3-phenoxybenzyl-3-(2-chlor-2,3,3-trifluorprop-1-enyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarboxylat. Die Anwendung kann als
5 Gemisch oder getrennt erfolgen. Dabei können die erfindungsgemässen Wirkstoffe den Nachteil der bekannten Akarizide mit Wirkungsschwerpunkt gegen adulte Schädlinge egalalisieren, indem die nach Einsatz der bekannten Akarizide überlebenden Eier und Larven, welche sich rasch zu einer neuen schäd-
10 lichen Population entwickeln können, ebenfalls abgetötet werden.

Die erfindungsgemässen Schädlingsbekämpfungsmittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,005 und 95 Gewichtspro-
15 zent der erfindungsgemässen Verbindung(en) der Formel I als Wirkstoff(e). Sie können in einer Form vorliegen, die sich für die Lagerung und den Transport eignet. In solchen Formen, z.B. emulgierbaren Konzentraten, ist die Wirkstoffkonzentration normalerweise im höheren Bereich der obigen
20 Konzentrationsreihe. Diese Formen können dann mit gleichen oder verschiedenen Formulierungshilfsstoffen bis zur Wirkstoffkonzentrationen verdünnt werden, die sich für den praktischen Gebrauch eignen, und solche Konzentrationen
liegen normalerweise im niedrigeren Bereich der obigen
25 Konzentrationsreihe. Emulgierbare Konzentrate enthalten im allgemeinen 5 bis 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 80 Gewichtsprozent, der erfindungsgemässen Verbindung(en). Als Anwendungsformen kommen u.a. gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Schäume, Pulver, Pasten, Stäube-
30 mittel und Granulate in Frage. Die Wirkstoffkonzentrationen in solchen anwendungsfertigen Zubereitungen können in grossen Bereichen variiert werden. In Spritzbrühen können z.B. Konzentrationen zwischen 0,005 und 0,5 Gewichtsprozent vorliegen. Im Ultra-Low-Volume-Verfahren können
35 Spritzbrühen formuliert werden, in denen die Wirkstoffkonzentration vorzugsweise von 10 bis 20 Gewichtsprozent beträgt, während die im Low-Volume-Verfahren und im High-

-Volumen-Verfahren formulierten Spritzbrühen vorzugsweise eine Wirkstoffkonzentration von 0,01 bis 0,5 bzw. 0,005 bis 0,1 Gewichtsprozent aufweisen. Granulate enthalten vorzugsweise von 5 bis 50 Gewichtsprozent der erfindungsgemässen Verbindung(en) als Wirkstoff.

Die erfindungsgemässen Schädlingsbekämpfungsmittel können dadurch hergestellt werden, dass man mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I mit Formulierungshilfsstoffen vermischt.

Die Herstellung der Mittel kann in bekannter Weise durchgeführt werden, z.B. durch Vermischen des Wirkstoffes mit festen Trägerstoffen, durch Auflösen oder Suspendieren in geeigneten Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln, eventuell unter Verwendung von Tensiden als Netz- oder Emulgiermitteln oder von Dispergatoren, durch Verdünnen bereits vorbereiteter emulgierbarer Konzentrate mit Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln, usw.

20

Im Falle von pulverförmigen Mitteln kann der Wirkstoff mit einem festen Trägerstoff vermischt werden, z.B. durch Zusammenmahlen; oder man kann den festen Trägerstoff mit einer Lösung oder Suspension des Wirkstoffes imprägnieren und dann das Lösungs- oder Suspensionsmittel durch Abdunsten, Erhitzen oder durch Absaugen unter vermindertem Druck entfernen. Durch Zusatz von Tensiden bzw. Dispergatoren kann man solche pulverförmige Mittel mit Wasser leicht benetzbar machen, so dass sie in wässrige Suspensionen, die sich z.B. als Spritzmittel eignen, übergeführt werden können.

30

Die Verbindungen der Formel I können auch mit einem Tensid und einem festen Trägerstoff zur Bildung eines netzbaren Pulvers vermischt werden, welches in Wasser dispergierbar ist, oder sie können mit einem festen vorgranulierten Trägerstoff zur Bildung eines granulatförmigen Produktes vermischt werden.

35

Wenn gewünscht, kann die Verbindung der Formel I in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie beispielsweise einem alicyclischen Keton, gelöst werden, das zweckmässigerweise gelöste Emulgiermittel enthält, so dass
5 die Lösung bei Zugabe zu Wasser selbstemulgierend wirkt. Andernfalls kann der Wirkstoff mit einem Emulgiermittel vermischt und das Gemisch dann mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Zudem kann der Wirkstoff in einem Lösungsmittel gelöst und danach die Lösung mit einem
10 Emulgiermittel gemischt werden. Ein solches Gemisch kann ebenfalls mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Auf diese Weise erhält man emulgierbare Konzentrate bzw. gebrauchsfertige Emulsionen.

15 Das erfindungsgemässe Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen ist dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Gut oder die Schädlinge selbst mit einer wirksamen Menge einer erfindungsgemässen Verbindung bzw. eines erfindungsgemässen Schädlingsbekämpfungsmittels behandelt.
20 Dieses Anwendungsverfahren kann durch Boden- oder Blattapplikation, bzw. durch Applikation auf die zu schützenden Tiere, Vorräte oder Materialien, je nach Art der zu bekämpfenden Schädlinge, durchgeführt werden. Die Bekämpfung wird beispielsweise durch Kontakt oder durch Einnahme mit der
25 Nahrung erzielt.

Die Anwendung kann in konventioneller Weise geschehen, z.B. durch Verspritzen, Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Eindrillen, Verräuchern, Giessen, Beizen oder
30 Inkrustieren. Pulverförmige Präparate können z.B. als Stäubemittel mit Hilfe der üblichen Verstäubegeräte auf die Schädlinge bzw. auf das zu schützende Gut, z.B. Pflanzen oder Tiere, aufgebracht werden. Wässrige Suspensionen sind z.B. als Spritzmittel anwendbar.

35

Bei der Anwendung im Pflanzenschutz genügt in der Regel eine Dosierung von ca. 50-500 g Wirkstoff [Verbindungen(en)]

der Formel I]/ha, z.B. wie dies bei der Applikation von 2000 l einer Spritzbrühe, die 0,0025-0,025 Gewichtsprozent Wirkstoff enthält, auf 1 ha bepflanzten Erdbodens der Fall ist.

5

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

I. Herstellung der Wirkstoffe der Formel I:

10

Beispiel 1

2,5 g (7,5 mMol) 2-Chlor-6-fluor-N'-(α,α,α -tri-fluor-o-tolyl)-benzhydrazid werden in 35 ml einer 20%-igen
15 Lösung von Phosgen (67 mMol) in Toluol während 16 Stunden auf Rückflusstemperatur (Innentemperatur 80°C) erhitzt. Ueberschüssiges Phosgen und Toluol werden dann abdestil-
liert, und der Rückstand wird in 30 ml Methylenchlorid
gelöst und unter Zusatz von 6,7 ml (48 mMol) Triäthylamin
20 30 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. Anschliessend wird mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Nach chromatographischer Reinigung des Rohproduktes mit Toluol/
n-Hexan (1:1) als Laufmittel und Umkristallisieren aus
25 Methylenchlorid/n-Hexan erhält man reines 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl) -1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-on, Smp. 109-109,5°C; IR-Spektrum: 1792 cm^{-1} ; Massenspektrum: 358(14), 314(23), 159(100).

30

Beispiel 2

39 g (0,13 Mol) 2-Chlor-6-fluor-N'-(o-chlorphenyl)-
-benzhydrazid werden mit einer Lösung von 40 g (0,40 Mol)
Phosgen in 275 ml Toluol versetzt, und das Gemisch wird
35 2,5 Stunden auf Rückflusstemperatur (Innentemperatur 59°C) erhitzt. Man gibt dann weitere 13 g (0,13 Mol) Phosgen in 70 ml Toluol zu und erhitzt das Reaktionsgemisch noch

2,5 Stunden auf Rückflusstemperatur. Das überschüssige Phosgen und Toluol werden abdestilliert, und man nimmt den Rückstand in 500 ml Diäthyläther auf, wäscht die Lösung mit halbgesättigter Natriumchloridlösung, trocknet sie über
5 wasserfreiem Magnesiumsulfat und dampft sie unter vermindertem Druck ein. Nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus einem Gemisch von Diäthyläther und n-Hexan erhält man reines 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on, Smp. 92-95°C; IR-Spektrum: 1790 cm⁻¹;
10 Massenspektrum: 324(12), 280(10), 125(100).

Beispiel 3

Zu einem Gemisch von 5,34 g (16 mMol) 2,6-Difluor-N'-(o-bromphenyl)-benzhydrazid und 5,50 ml (40 mMol) Triäthylamin in 35 ml Dioxan werden bei 10-20°C 2,3 ml (19 mMol) Chlorameisensäure-trichlormethylester zugetropft. Man erhitzt das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden bei Rückflusstemperatur und destilliert anschliessend das Lösungsmittel
20 und überschüssiges Reagens unter vermindertem Druck ab. Der Rückstand wird in Diäthyläther aufgenommen und die Lösung je einmal mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Nach Umkristallisieren des
25 Rückstandes aus Aceton/n-Hexan erhält man reines 3-(2-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on, Smp. 111-114°C; IR-Spektrum: 1790 cm⁻¹; Massenspektrum: 354/352(15), 310/308(7), 171/169(41), 90(100).

30

Beispiel 4

Zu einem Gemisch von 4,28 g (14 mMol) 2-Chlor-N'-(α,α,α-trifluor-o-tolyl)-benzhydrazid und 2,7 ml (19 mMol) Triäthylamin in 30 ml Toluol werden unter Kühlung 1,8
35 ml (19 mMol) Chlorameisensäure-äthylester zugetropft. Man erhitzt das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden bei Rückflusstemperatur und schüttelt es dann mit Diäthyläther gegen

Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung aus. Die organische Phase wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Dann wird das zurückbleibende Öl unter Verwendung von Äthylacetat/n-Hexan (1:4) als Laufmittel chromatographisch gereinigt. Auf diese Weise erhält man den 3-(2-Chlorbenzoyl)-2-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-carbazinsäure-äthylester als fast farbloses Öl, IR-Spektrum (CHCl_3): 3405, 1735, 1710 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,28 (q, OCH_2CH_3).

Das obige Produkt wird unter Zusatz von 0,14 g (1,1 mMol) 4-Dimethylaminopyridin ca. 16 Stunden mittels eines Ölbad bei 180°C erhitzt. Nach Kühlen wird das Reaktionsgemisch in Diäthyläther aufgenommen und die Lösung je einmal mit verdünnter wässriger Salzsäurelösung und wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Man fällt das Produkt durch Zugabe von n-Hexan aus und erhält auf diese Weise das 5-(2-Chlorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on, Smp. 100-102°C; IR-Spektrum: 1792 cm^{-1} ; Massenspektrum: 340(39), 296(27), 159(100).

Beispiele 5-25

Analog dem in Beispiel 1, 2, 3 oder 4 beschriebenen Verfahren werden die entsprechenden Benzhydrazide der Formel II mit Phosgen, Chlorameisensäure-trichlormethylester oder Chlorameisensäure-äthylester umgesetzt, um die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel I, in der Y Sauerstoff bedeutet, herzustellen.

Tabelle 1

Beispiel	R ¹	R ²	X	Physikalische Daten
5	2-Chlorphenyl	2-Chlorphenyl	O	Smp. 113-114°C; IR-Spektrum: 1788 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 306(20), 262(13), 125(100).
6	2-Methoxyphenyl	2-Chlor-6-fluorphenyl	O	Smp. 109-110°C; IR-Spektrum: 1788 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 320(17), 276(4), 120(100).
7	α,α,α -Tri-fluor-m-tolyl	2,6-Difluorphenyl	O	Smp. 84,5-85,5°C; IR-Spektrum: 1784 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 342(41), 298(23), 159(100).
8	α,α,α -Tri-fluor-m-tolyl	2,6-Dimethoxyphenyl	O	Smp. 133-134°C; IR-Spektrum: 1776 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 366(86), 322(69), 163(100), 159(47).
9	2-Chlorphenyl	α,α,α -Tri-fluor-o-tolyl	O	Smp. 98-100°C; IR-Spektrum: 1794 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 340(15), 296(11), 125(100).
10	α,α,α -Tri-fluor-o-tolyl	2,6-Difluorphenyl	O	Smp. 115-117°C; IR-Spektrum: 1792 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 342(44), 298(31), 159(100).
11	2-Chlorphenyl	"	O	Smp. 113-115°C; IR-Spektrum: 1792 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 308(24), 264(13), 125(100).
12	"	2,6-Dichlorphenyl	O	Smp. 94-95°C; IR-Spektrum: 1790 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 340(9), 296(5), 125(100).
13	"	2-Chlor-4-fluorphenyl	O	Smp. 126-128°C; IR-Spektrum: 1790 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 324(14), 280(9), 125(100).
14	3-Chlor-o-tolyl	2-Chlor-6-fluorphenyl	O	Smp. 164-165,5°C; IR-Spektrum: 1788 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 338(34), 294(12), 139(100).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel	R ¹	R ²	X	Physikalische Daten
15	2-Chlorphenyl	2-Chlor-6-fluor-phenyl	S	Smp. 128-130°C; IR-Spektrum: 1692, 1668 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 340(12), 280(23), 125(100).
16	3-Chlor-5-tri-fluormethyl-2-pyridyl	2,6-Difluorphenyl	O	Smp. 106-108°C.
17	"	2-Chlorphenyl	O	Smp. 72-75°C.
18	α,α,α-Tri-fluor-o-tolyl	2,6-Difluorphenyl	S	Smp. 117-119°C; IR-Spektrum: 1700, 1676 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 358(40), 298(59), 159(100).
19	4-Chlor-2-tri-fluormethyl-phenyl	"	O	Smp. 111-113°C; IR-Spektrum: 1792 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 376(18), 332(15), 193(100).
20	4-Trifluormethoxy-phenyl	"	O	Smp. 76-78°C; IR-Spektrum: 1782 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 358(25), 314(6), 175(100).
21	α,α,α-Tri-fluor-o-tolyl	2-Chlor-4-fluorphenyl	O	Smp. 107-109°C; IR-Spektrum: 1790 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 358(35), 314(19), 159(100).
22	2-Chlor-4-tri-fluormethyl-phenyl	2,6-Difluor-phenyl	O	Smp. 118-120°C; IR-Spektrum: 1790 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 376(20), 332(23), 193(100).
23	2-Methylthio-5-trifluormethyl-phenyl	"	O	Smp. 127-129°C; IR-Spektrum: 1790- cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 388(40), 344(3), 204(100).
24	2,3-Dimethylphenyl	"	O	Smp. 138-140°C; IR-Spektrum: 1788 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 302(49), 258(5), 118(100).
25	2-Fluorphenyl	2-Chlor-6-fluorphenyl	O	Smp. 111-112°C; IR-Spektrum: 1788 cm ⁻¹ ; Massenspektrum: 308(15), 264(8), 109(100).

Beispiel 26

4,79 g (15 mMol) 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-
-o-tolyl)-benzhydrazid in 30 ml Toluol werden mit 1,98 g (17
5 mMol) Thiophosgen versetzt, und das Reaktionsgemisch wird
5 Stunden bei Rückflusstemperatur erhitzt. Alsdann werden
bei 45°C unter Kühlen 4,8 ml (35 mMol) Triäthylamin zuge-
tropft, und nach Abkühlen wird ca. 1 Stunde bei Raumtempe-
ratur nachgerührt. Anschliessend wird das Gemisch in 100 ml
10 tert.-Butylmethylether aufgenommen und die Lösung je einmal
mit verdünnter, eiskalter Natronlauge und gesättigter
Natriumchloridlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesium-
sulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft.
Man reinigt den Rückstand chromatographisch mit Aceton/
15 n-Hexan (1:4) als Laufmittel und kristallisiert aus Diiso-
propyläther/n-Hexan. Auf diese Weise erhält man das 5-(2,6-
-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-
-oxadiazol-2(3H)-thion als weisses Kristallisat, Smp.
128-130°C; Massenspektrum: 358(58), 298(15), 289(17),
20 159(100).

Beispiel 27

Ein Gemisch von 3,75 g (11,0 mMol) 5-(2,6-Difluor-
25 phenyl)-2-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-2,4-dihydro-3H-
-1,2,4-triazol-3-on, 1,05 g (11,0 mMol) Dimethylsulfat und
3,04 g (22,0 mMol) Kaliumcarbonat in Aceton wird während
16 Stunden bei Rückflusstemperatur gerührt. Man filtriert
dann die unlöslichen Anteile ab und unterwirft den einge-
30 dampften Rückstand einer Chromatographie an Kieselgel unter
Verwendung von Äthylacetat/n-Hexan (1:4) als Laufmittel.
Als erste Fraktion isoliert man die apolare Nebenkomponente
3-(2,6-Difluorphenyl)-5-methoxy-1-(α,α,α -trifluor
-o-tolyl)-1H-1,2,4-triazol, Smp. 118-119°C; Massenspektrum:
35 355(75), 298(39), 159(100); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,13
(s, OCH_3). Nach weiterem Eluieren mit Äthylacetat/n-Hexan
(2:3) und anschliessendem Umkristallisieren aus Diäthyl-

äther/n-Hexan erhält man reines 5-(2,6-Difluorphenyl)-4-methyl-2-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, Smp. 98-99°C, IR-Spektrum: 1708 cm^{-1} ; Massenspektrum: 355(75), 298(32), 159(100); ^1H -NMR (CDCl_3): 3,30 (s, N- CH_3).

Beispiele 28-31

Analog dem in Beispiel 27 beschriebenen Verfahren werden die entsprechenden 2,4-Dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one der Formel III alkyliert, um die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel I, in der X NR^3 und Y Sauerstoff bedeuten, herzustellen. Auch die entsprechenden O-alkylierten Nebenprodukte "(O- R^3)" sind angegeben.

20

25

30

35

Tabelle 2

Beispiel	¹ R	² R	³ R	Physikalische Daten
28	2-Chlorphenyl	2-Chlorphenyl	Methyl (N-R ³)	Smp. 143-145°C; IR-Spektrum: 1712 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR(CDCl ₃): 3,30 (s, N-CH ₃).
29	"	"	2-Propinyl (N-R ³)	Smp. 82-84°C; IR-Spektrum: 3305, 1718 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR(CDCl ₃): 2,21 (t, J=2,5 Hz, CH), 4,48 (d, J=2,5 Hz, N-CH ₂).
29a	"	"	2-Propinyl (O-R ³)	Smp. 92-94°C; ¹ H-NMR(CDCl ₃): 2,58 (t, J=2,5 Hz, CH), 5,16 (d, J=2,5 Hz, OCH ₂).
30	"	2-Chlor-6- fluorphenyl	Methyl (N-R ³)	Smp. 132-134°C; IR-Spektrum: 1710 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR(CDCl ₃): 3,24 (s, N-CH ₃); Massenspektrum: 337(35), 302(91), 125(100).
30a	"	"	Methyl (O-R ³)	Smp. 111-112°C; Massenspektrum: 337(45), 302(11), 280(11), 125(100).
31	α,α,α- Trifluor-o- tolyl	2,6-Difluor- phenyl	2-Propinyl (N-R ³)	Smp. 145°C; ¹ H-NMR(CDCl ₃): 2,17 (t, J=2,5 Hz, CH), 4,53 (d, J=2,5 Hz, OCH ₂).

Beispiel 32

Ein Gemisch von 3,25 g (10 mMol) 5-(2-Chlor-6-fluor-phenyl)-3-(2-chlorphenyl) -1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on (siehe
5 Beispiel 2) und 2,21 g (5,5 mMol) 2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-
-1,2-dithioxo -1,3,2,4-dithiaphosphetan (Lawesson-Reagens)
in 50 ml Toluol wird während 48 Stunden auf Rückflusstempe-
ratur erhitzt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und
an Kieselgel mit Aethylacetat/n-Hexan (1:4) als Laufmittel
10 chromatographisch gereinigt. Nach anschliessendem Kristalli-
sieren aus Aceton/n-Hexan erhält man reines 5-(2-Chlor-6-
-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl) -1,3,4-oxadiazol-2(3H)-
-thion, Smp. 112-114°C; Massenspektrum: 340(5), 305(70),
150(100), 125(49).

15

Beispiel 33

Analog dem in Beispiel 32 beschriebenen Verfahren wird
durch Behandlung von 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlor-
20 phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-on (siehe Beispiel 15) mit
Lawesson-Reagens das 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlor-
phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-thion hergestellt, Smp.
126-128°C; Massenspektrum: 356(2), 321(100), 280(8),
166(59), 125(69).

25

II. Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel II:Beispiel 34

30 Das als Ausgangsmaterial im Beispiel 2 benötigte
2-Chlor-6-fluor-N'-(o-chlorphenyl)-benzhydrazid kann wie
folgt hergestellt werden:

In eine auf 0°C gekühlte Lösung von 52,8 g (0,29 Mol)
35 2-Chlorphenylhydrazin-hydrochlorid in 290 ml Pyridin werden
tropfenweise 56,9 g (0,29 Mol) 2-Chlor-6-fluorbenzoylchlorid
so eingetragen, dass die Temperatur der Lösung 5°C nicht

übersteigt. Man rührt die Lösung 16 Stunden bei Raumtemperatur und dampft anschliessend das Lösungsmittel azeotrop mit Toluol unter vermindertem Druck ab. Die resultierende rotbraune Suspension wird in 350 ml Diäthyläther aufgenommen und die Lösung der Reihe nach zweimal mit verdünnter Salzsäure und je einmal mit 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen werden mit 350 ml Diäthyläther nachextrahiert und die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und dann eingedampft. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Aceton/n-Hexan erhält man das 2-Chlor-6-fluor-N'-(o-chlorphenyl)-benzhydrazid, Smp. 156-158°C; IR-Spektrum: 1692 cm^{-1} .

15

Beispiel 35

Das als Ausgangsmaterial in den Beispielen 10 und 26 benötigte 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-benzhydrazid kann wie folgt hergestellt werden:

20

59,8 g (0,28 Mol) o-Trifluormethyl-phenylhydrazinhydrochlorid werden in einem Zweiphasensystem von 280 ml Essigsäure-äthylester und 85 ml Wasser vorgelegt, und das Ganze wird unter gutem Rühren bei 10-20°C portionenweise mit 84,9 g (0,62 Mol) Kaliumcarbonat behandelt. Nachdem sich eine klare Lösung gebildet hat (15 Minuten), werden in den nächsten 30 Minuten 49,4 g (0,28 Mol) 2,6-Difluorbenzoylchlorid so zugetropft, dass die Temperatur höchstens bei 25°C gehalten wird. Nach weiteren 30 Minuten wird mit 300 ml Wasser verdünnt und die organische Phase abgetrennt, einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in 30 ml heissem Aceton gelöst und durch Zugabe von 500 ml n-Hexan das 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-benzhydrazid ausgefällt. Smp. 123-125°C; IR-Spektrum: 3405, 1694 cm^{-1} .

35

Beispiel 36

Das 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-benzhydrazid kann auch wie folgt hergestellt werden:

5

Zu einer Suspension von 10,4 g (49 mMol) α,α,α -Trifluor-o-tolylhydrazin-hydrochlorid in 50 ml Essigsäure-äthylester gibt man unter Rühren bei 10°C 13,6 g (98 mMol) Kaliumcarbonat in 70 ml Wasser zu. Anschliessend tropft man zur klaren Lösung unter Kühlen 7,8 g (49 mMol) 2,6-Difluorbenzoylfluorid so zu, dass die Innentemperatur bei 3°C gehalten wird. Man rührt 60 Minuten bei 5°C, danach 4 Stunden bei 25°C, und trennt dann die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird mit 50 ml Essigsäure-äthylester nach-
10 extrahiert und anschliessend zur Fällung des Calciumfluorids mit 1,85 g (25 mMol) Calciumhydroxid versetzt. Die vereinigten organischen Phasen werden je einmal mit verdünnter Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter verminder-
15 tem Druck eingedampft. Nach Kristallisieren aus Aceton und n-Hexan erhält man als weisses Kristallisat das 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-benzhydrazid, Smp. 129-130°C; Massenspektrum m/e: M^+ 316(26), 141(100).

25

Beispiele 37-57

Analog dem in Beispiel 34 oder 35 beschriebenen Verfahren wird das entsprechende Hydrazin der Formel V in Form des Hydrochlorides mit dem entsprechenden substituierten
30 Benzoessäurechlorid- bzw. fluorid der Formel VI umgesetzt, um die in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführten Hydrazide der Formel II, in der X' Sauerstoff bedeutet, herzustellen. Auch die diesbezüglichen Endprodukte der Formel I werden durch ihre Beispielnummern identifiziert.

35

Tabelle 3

Beispiel	Beispiel-Nr. für das Endprodukt der Formel I	¹ R	² R	Physikalische Daten
37	1	α,α,α -Trifluor- o-tolyl	2-Chlor-6- fluorphenyl	Smp. 148-149°C
38	3	2-Bromphenyl	2,6-Difluorphenyl	Smp. 178-180°C
39	4	α,α,α -Tri- fluor-o-tolyl	2-Chlorphenyl	Smp. 119-121°C
40	5	2-Chlorphenyl	2-Chlorphenyl	Smp. 131-132°C
41	6	2-Methoxyphenyl	2-Chlor-6- fluorphenyl	Smp. 138-139°C
42	7	α,α,α -Trifluor- m-tolyl	2,6-Difluorphenyl	Smp. 150-151°C
43	8	"	2,6-Dimethoxyphenyl	Smp. 155-156°C
44	9	2-Chlorphenyl	α,α,α -Trifluor- o-tolyl	Smp. 174-175°C
45	11	"	2,6-Difluorphenyl	Smp. 177-178°C
46	12	"	2,6-Dichlorphenyl	Feststoff (nicht gereinigt)
47	13	"	2-Chlor-4-fluorphenyl	Smp. 122-125°C

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel	Beispiel-Nr. für das Endprodukt der Formel I	R ¹	R ²	Physikalische Daten
48	14	3-Chlor-o-tolyl	2-Chlor-6-fluorphenyl	Smp. 155-157°C
49	16	3-Chlor-5-trifluor- methyl-2-pyridyl	2,6-Difluorphenyl	Feststoff (nicht gereinigt)
50	17	"	2-Chlorphenyl	Feststoff (nicht gereinigt)
51	19	4-Chlor-2-trifluor- methyl-phenyl	2,6-Difluorphenyl	Smp. 136-138°C
52	20	4-Trifluormethoxy- phenyl	"	Smp. 159-161°C
53	21	α,α,α -Tri- fluor-o-tolyl	2-Chlor-4-fluor- phenyl	Smp. 114-116°C
54	22	2-Chlor-4-tri- fluormethyl-phenyl	2,6-Difluorphenyl	Smp. 196-197°C
55	23	2-Methylthio-5- trifluormethyl-phenyl	"	Smp. 148-150°C
56	24	2,3-Dimethylphenyl	"	Smp. 154-155°C
57	25	2-Fluorphenyl	2-Chlor-6-fluorphenyl	Smp. 116-118°C

Beispiel 58

Das als Ausgangsmaterial im Beispiel 15 benötigte
 2-Chlor-6-fluor-N'-(o-chlorphenyl)-thiobenzhydrazid kann wie
 5 folgt hergestellt werden:

9,0 g (30 mMol) 2-Chlor-6-fluor-N'-(o-chlorphenyl)-
 -benzhydrazid (siehe Beispiel 34) werden zusammen mit 6,4 g
 (15,8 mMol) Lawesson-Reagens während 24 Stunden in 150 ml
 10 Toluol auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch
 wird dann unter Verwendung von Aethylacetat/n-Hexan (1:4)
 als Laufmittel einer Säulenchromatographie an Kieselgel
 unterworfen. Die erste Fraktion ergibt eine Kristallmasse,
 deren IR-Spektrum kein Carbonylsignal aufweist. Man unter-
 15 wirft diese einer zweiten Chromatographie mit Methylenchlo-
 rid/n-Hexan (13:7) und kristallisiert die eingedampfte
 Fraktion aus Aceton/n-Hexan um. Dabei erhält man als gelb-
 liches Kristallisat reines 2-Chlor-6-fluor-N'-(o-chlor-
 phenyl)-thiobenzhydrazid. Smp. 131-133°C; Mikroanalyse:

20	C %	H %	Cl %	F %	N%	S %
berechnet:	49,54	2,88	22,50	6,03	8,89	10,17
gefunden:	49,51	2,93	22,58	5,64	8,86	10,37

Beispiel 59

25

Analog dem in Beispiel 58 beschriebenen Verfahren wird
 durch Behandlung von 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-o-
 -tolyl)-benzhydrazid (siehe Beispiele 35 und 36) mit
 Lawesson-Reagens das als Ausgangsmaterial im Beispiel 18 be-
 30 nötigte 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-thio-
 benzhydrazid hergestellt.

III. Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel III:

35

Beispiel 60

Das als Ausgangsmaterial in den Beispielen 27 und 31

benötigte 5-(2,6-Difluorphenyl)-2-(α,α,α -trifluor-o-tolyl) -2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on kann wie folgt hergestellt werden:

- 5 Ein Gemisch von 59,7 g (0,19 Mol) 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-benzhydrazid (siehe Beispiele 35 und 36) und 31,8 g (0,21 Mol) Phosphoroxychlorid wird eine Stunde auf Rückflusstemperatur erhitzt. Man nimmt anschliessend das Reaktionsgemisch in 50 ml Dioxan
- 10 auf und tropft die Lösung, die das in der ersten Reaktionsstufe erzeugte und nicht isolierte 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-o-tolyl) -benzhydrazinoylchlorid enthält, in ein gut gerührtes Gemisch von 340 ml 25%iger Ammoniak-Lösung und 340 ml Dioxan bei -4°C bis -6°C ein.
- 15 Dann wird bis zur Phasentrennung mit Diäthyläther verdünnt und die Aetherphase dreimal mit 2N Salzsäure extrahiert. Die saure wässrige Phase wird mit 30%iger Natronlauge alkalisch (pH grösser als 9) gestellt und danach mit Diäthyläther ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Aetherphase über wasser-
- 20 freiem Magnesiumsulfat und Zusatz von n-Hexan erhält man als gelblichen, kristallinen Niederschlag das 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-o-toluidino)-benzamidrazon, Smp. $108,5-109,5^{\circ}\text{C}$.
- 25 10 g (32 mMol) des obigen Zwischenproduktes sowie 4,8 ml (35 mMol) Triäthylamin in 60 ml Toluol werden bei 0°C unter Rühren mit einer 1:1-Lösung von 6,0 ml (63 mMol) Chlorameisensäure-äthylester und Toluol versetzt. Man rührt vorerst eine Stunde bei Raumtemperatur und erhitzt dann
- 30 während ca. 16 Stunden auf Rückflusstemperatur. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird abfiltriert und mit Diäthyläther gewaschen. Zur Entfernung von Triäthylammonium-Hydrochlorid wäscht man das Gemisch gut mit Wasser und trocknet den unlöslichen Rückstand bei $80^{\circ}\text{C}/100\text{ mmHg}$. Auf diese Weise
- 35 erhält man das 5-(2,6-Difluorphenyl)-2-(α,α,α -trifluor-o-tolyl) -2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, Smp. $259-260^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 61

Das 5-(2,6-Difluorphenyl)-2-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on kann auch wie folgt hergestellt werden:

15,8 g (50 mMol) 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-benzhydrazid (siehe Beispiele 35 und 36) werden in 50 ml Toluol suspendiert, und die Suspension wird zusammen mit 8,0 g (52 mMol) Phosphoroxychlorid 5 Stunden bei 100°C erhitzt. Danach verdünnt man das Gemisch mit 150 ml Toluol und versetzt es unter gutem Rühren bei 5°C mit 100 ml Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, mit halbgesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Man erhält als Öl 15,9 g 2,6-Difluor-N'-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-benzhydrazinoylchlorid, Massenspektrum: 334(56), 298(33), 159(100).

15 g (45 mMol) des obigen Zwischenproduktes werden in 90 ml Aceton gelöst und mit einer Lösung von 5,9 g (90 mMol) Natriumcyanat in 10 ml Wasser versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 20 Minuten bei Rückflusstemperatur, verdünnt es dann mit 270 ml Wasser und lässt es unter Rühren abkühlen. Die entstandenen Kristalle werden abfiltriert, mit Diäthyläther gewaschen und bei 60°C unter vermindertem Druck getrocknet. Man erhält als weisses Kristallisat reines 5-(2,6-Difluorphenyl)-2-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, Smp. 273-274°C.

Beispiel 62 und 63

Analog dem Verfahren der Beispiele 60 und 61 wird das entsprechende Benzhydrazid der Formel II' mit Phosphoroxychlorid behandelt und das resultierende Benzhydrazinoylchlorid der Formel VII entweder einer Aminolyse mit Ammoniak unterworfen und das Produkt der Aminolyse, also das ent-

sprechende Amidrazon der Formel XII oder ein Säureadditions-
 salz davon mit Chlorameisensäure-äthylester behandelt, oder
 mit einem Alkalicyanat umgesetzt, um die in der nachstehen-
 den Tabelle 4 aufgeführten Ausgangsmaterialien der Formel
 5 III herzustellen. Auch die diesbezüglichen Endprodukte der
 Formel I werden durch ihre Beispielnummern identifiziert.

Tabelle 4

10

15

20

Bei- spiel	Beispiel-Nr. für das Endprodukt der Formel I	R ¹	R ²	Physikalische Daten
62	28, 29	2-Chlor- phenyl	2-Chlor- phenyl	Smp. 231°C
63	30	2-Chlor- phenyl	2-Chlor- 6-fluor- phenyl	Smp. 223-224°C

Die diesbezüglichen Amidrazone der Formel XII sind
 2-Chlor-N'-(o-chlorphenyl)-benzamidrazon, Smp. 139-140,5°C,
 resp. 2-Chlor-6-fluor-N'-(o-chlorphenyl)-benzamidrazon, Smp.
 25 162-163°C.

IV. Formulierungsbeispiele:

Beispiel 64

30

Ein emulgierbares Konzentrat hat folgende Zusammen-
 setzung:

	<u>g/Liter</u>
35 Verbindung der Formel I (Wirkstoff)	250
N-Methyl-2-pyrrolidon (Lösungsmittel)	400

	Arkopal N100® (Nonylphenolpolyglykoläther; nichtionogenes Tensid)	75
	Phenylsulfonat CAL® (Calcium-Dodecylbenzol- sulfonat; anionisches Tensid)	25
5	Solvesso 100® (Lösungsmittel enthaltend mehr als 95 Vol.% Aromaten)	ad 1 Liter

Der Wirkstoff und die Tenside werden in den Lösungs-
mitteln gelöst. Nach Verdünnen mit Wasser ergibt das so
10 entstandene emulgierbare Konzentrat eine Emulsion, die sich
gut als Spritzbrühe eignet.

Beispiel 65

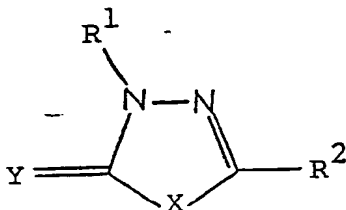
15 Ein Spritzpulver hat folgende Zusammensetzung:

		<u>Gewichtsprozent</u>
	Verbindung der Formel I (Wirkstoff)	50
	Natrium-laurylsulfat (Netz-/Dispergiermittel)	1
20	Natrium-lignosulfonat (Dispergiermittel)	2
	Hydratisierte Kieselsäure (ca. 87% SiO ₂)	(inerte, pulver- 5
	Kaolin (hauptsächlich Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄)	förmige Träger- 42
25		stoffe)
		100

Der Wirkstoff wird mit den übrigen Formulierungskom-
ponenten in einer geeigneten Vorrichtung homogen vermischt.
Das entstandene Pulver wird nun in einem geeigneten Mahl-
30 aggregat (z.B. Stift-, Hammer-, Kugel- oder Luftstrahl-
mühle) auf eine für eine optimale biologische Wirksamkeit
notwendige Teilchengrösse feingemahlen und hernach nochmals
gemischt. Das nun vorliegende Spritzpulver wird durch Wasser
spontan benetzt und ergibt gut schwebefähige, gebrauchts-
35 fertige Spritzbrühen.

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

- 10 R^1 gegebenenfalls mit bis zu 4 Halogenatomen, 1 bis 3 C_{1-4} -Alkylgruppen, 1 oder 2 Halogenmethylgruppen, einer C_{1-3} -Alkoxygruppe, einer C_{1-2} -Alkylthio-
 15 gruppe, einer C_{1-3} -Halogenalkoxygruppe, einer C_{1-2} -Halogenalkylthiogruppe und/oder einer Cyanogruppe substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls mit 1 oder 2 Halogenatomen, 1 oder 2 Methylgruppen oder einer Halogenmethylgruppe substituiertes Pyridyl,
 R^2 mit bis zu 3 Halogenatomen, einer Methylgruppe, einer Halogenmethylgruppe und/oder 1 oder 2 Methoxygruppen
 20 substituiertes Phenyl, wobei mindestens eine der beiden o-Stellungen besetzt ist,
 X Sauerstoff, Schwefel oder NR^3 ,
 Y Sauerstoff oder Schwefel, und
 R^3 Methyl, Halogenmethyl oder 2-Propinyl bedeuten.

25

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R^1 eine mono- oder disubstituierte Phenylgruppe bedeutet, in der die Substituenten ein oder zwei Fluoratome, ein oder zwei Chloratome, ein Bromatom, eine oder zwei Methylgruppen, eine
 30 Trifluormethylgruppe und/oder eine Halogenmethoxygruppe sind und eine o-Stellung besetzt ist.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, worin sich Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl in o-Stellung
 35 befindet.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R^2 eine mono- oder disubstituierte Phenylgruppe bedeutet, in der die Substituenten ein oder zwei Fluoratome, ein oder zwei Chloratome und/oder ein Bromatom sind.

5

5. Verbindungen nach Anspruch 4, worin R^2 2-Chlorphenyl, 2-Chlor-4-fluorphenyl, 2-Chlor-6-fluorphenyl oder 2,6-Difluorphenyl bedeutet.

10

6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin X Sauerstoff bedeutet.

7. Eine Verbindung nach Anspruch 1, ausgewählt aus:

15 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

20 5-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(3-chlor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

25 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,

3-(2-Chlorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

3-(2-Chlorphenyl)-5-(2,6-dichlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

30 5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion und

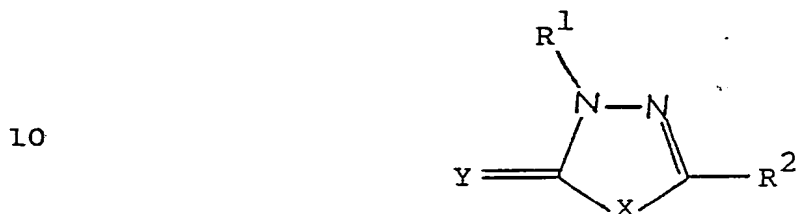
3-(2-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on.

35

8. Eine Verbindung nach Anspruch 1, ausgewählt aus 5-(2-Chlorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-

-oxadiazol-2(3H)-on und 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-fluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on.

9. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet,
5 dass es eine wirksame Menge mindestens einer der Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

- R^1 gegebenenfalls mit bis zu 4 Halogenatomen, 1 bis 3 C_{1-4} -Alkylgruppen, 1 oder 2 Halogenmethylgruppen,
15 einer C_{1-3} -Alkoxygruppe, einer C_{1-2} -Alkylthiogruppe, einer C_{1-3} -Halogenalkoxygruppe, einer C_{1-2} -Halogenalkylthiogruppe und/oder einer Cyanogruppe substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls mit 1 oder 2 Halogenatomen, 1 oder 2 Methylgruppen oder einer Halogenmethylgruppe substituiertes Pyridyl,
20 R^2 mit bis zu 3 Halogenatomen, einer Methylgruppe, einer Halogenmethylgruppe und/oder 1 oder 2 Methoxygruppen substituiertes Phenyl, wobei mindestens eine der beiden o-Stellungen besetzt ist,
25 X Sauerstoff, Schwefel oder NR^3 ,
Y Sauerstoff oder Schwefel, und
 R^3 Methyl, Halogenmethyl oder 2-Propinyl bedeuten,
sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

- 30 10. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer aus der Gruppe

- 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-
35 tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-
1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-on,

5 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(3-chlor-o-tolyl)-1,3,4-
oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-thion,

3-(2-Chlorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-
10 2(3H)-on,

3-(2-Chlorphenyl)-5-(2,6-dichlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-
2(3H)-on,

5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-
1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion und

15 3-(2-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-
2(3H)-on

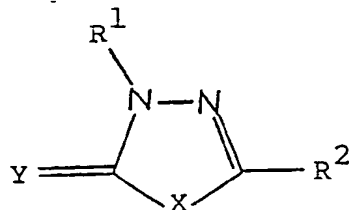
ausgewählten Verbindung sowie Formulierungshilfsstoffe
enthält.

20

11. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge von
5-(2-Chlorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-
-oxadiazol-2(3H)-on und/oder 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-
25 -(2-fluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on sowie Formulie-
rungshilfsstoffe enthält.

12. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der
allgemeinen Formel

30



35 worin

I

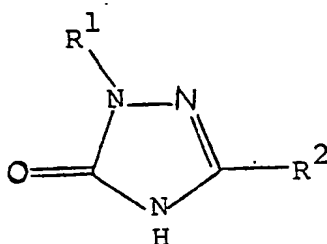
- R^1 gegebenenfalls mit bis zu 4 Halogenatomen, 1 bis 3 C_{1-4} -Alkylgruppen, 1 oder 2 Halogenmethylgruppen, einer C_{1-3} -Alkoxygruppe, einer C_{1-2} -Alkylthio-
 5 -Halogenalkylthiogruppe und/oder einer Cyanogruppe substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls mit 1 oder 2 Halogenatomen, 1 oder 2 Methylgruppen oder einer Halogenmethylgruppe substituiertes Pyridyl.
- R^2 mit bis zu 3 Halogenatomen, einer Methylgruppe, einer
 10 Halogenmethylgruppe und/oder 1 oder 2 Methoxygruppen substituiertes Phenyl, wobei mindestens eine der beiden o-Stellungen besetzt ist,
- X Sauerstoff, Schwefel oder NR^3 ,
 Y Sauerstoff oder Schwefel, und
- 15 R^3 Methyl, Halogenmethyl oder 2-Propinyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) zwecks Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel I, in denen X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, ein Hydra-
 20 zid der allgemeinen Formel



- 25 worin R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und X' Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, mit Phosgen, Chlorameisensäure-trichlormethylester oder einem Chlorameisensäure-niederalkylester (Y = Sauerstoff)
 30 bzw. mit Thiophosgen oder Schwefelkohlenstoff (Y = Schwefel) umgesetzt,

- b) zwecks Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel I, in denen X NR^3 und Y Sauerstoff bedeuten, ein
 35 2,4-Dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on der allgemeinen Formel



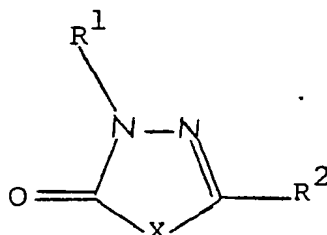
III

5

worin R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

einer Alkylierung unterwirft, oder

- 10 c) zwecks Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel I, in denen Y Schwefel bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel



I'

15

worin R^1 , R^2 und X die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

20

mit einem Schwefelungsmittel behandelt.

13. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Gut oder die
25 Schädlinge selbst mit einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 bzw. eines Mittels gemäss einem der Ansprüche 9 bis 11 behandelt.

14. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der
30 Ansprüche 1 bis 8 bzw. eines Mittels gemäss einem der Ansprüche 9 bis 11 zur Bekämpfung von Schädlingen.

35

30. Nov. 1987

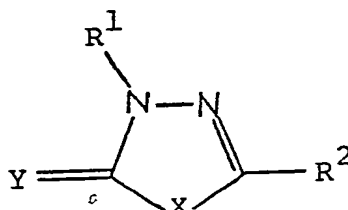
- 53 -

DP 6101/117

E(ES)

Patentansprüche für Spanien

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



I

10 worin

R^1 gegebenenfalls mit bis zu 4 Halogenatomen, 1 bis 3 C_{1-4} -Alkylgruppen, 1 oder 2 Halogenmethylgruppen, einer C_{1-3} -Alkoxygruppe, einer C_{1-2} -Alkylthio-
 15 gruppe, einer C_{1-3} -Halogenalkoxygruppe, einer C_{1-2} -Halogenalkylthiogruppe und/oder einer Cyanogruppe substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls mit 1 oder 2 Halogenatomen, 1 oder 2 Methylgruppen oder einer Halogenmethylgruppe substituiertes Pyridyl,

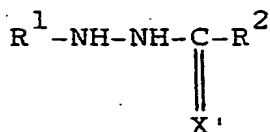
R^2 mit bis zu 3 Halogenatomen, einer Methylgruppe, einer Halogenmethylgruppe und/oder 1 oder 2 Methoxygruppen
 20 substituiertes Phenyl, wobei mindestens eine der beiden o-Stellungen besetzt ist,

X Sauerstoff, Schwefel oder NR^3 ,

Y Sauerstoff oder Schwefel, und

25 R^3 Methyl, Halogenmethyl oder 2-Propinyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) zwecks Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel I, in denen X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, ein Hydrazid der allgemeinen Formel



II

35

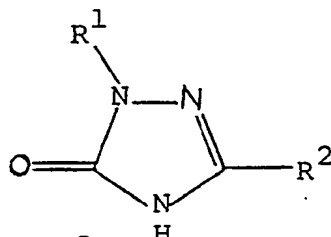
worin R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und X' Sauerstoff oder Schwefel bedeutet,

mit Phosgen, Chlorameisensäure-trichlormethylester oder einem Chlorameisensäure-niederalkylester (Y= Sauerstoff) bzw. mit Thiophosgen oder Schwefelkohlenstoff (Y= Schwefel) umgesetzt,

5

b) zwecks Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel I, in denen X NR³ und Y Sauerstoff bedeuten, ein 2,4-Dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on der allgemeinen Formel

10



III

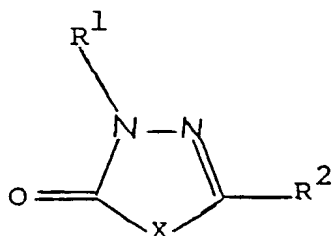
worin R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

15

einer Alkylierung unterwirft, oder

c) zwecks Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel I, in denen Y Schwefel bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

20



I'

25

worin R¹, R² und X die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit einem Schwefelungsmittel behandelt.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, a dass in der Variante a) das Hydrazid der Formel II mit Phosgen oder Chlorameisensäure-trichlormethylester (Y= Sauerstoff) bzw. mit Thiophosgen (Y= Schwefel) umgesetzt wird.

35

E(ES)

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin R^1 eine mono- oder disubstituierte Phenylgruppe bedeutet, in der die Substituenten ein oder zwei Fluoratome, ein oder zwei Chloratome, ein Bromatom, eine oder zwei Methylgruppen, eine
5 Trifluormethylgruppe und/oder eine Halogenmethoxygruppe sind und eine o-Stellung besetzt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin sich Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl in o-Stellung befindet.

10

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin R^2 eine mono- oder disubstituierte Phenylgruppe bedeutet, in der die Substituenten ein oder zwei Fluoratome, ein oder zwei Chloratome und/oder ein Bromatom sind.

15

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin R^2 2-Chlorphenyl, 2-Chlor-4-fluorphenyl, 2-Chlor-6-fluorphenyl oder 2,6-Difluorphenyl bedeutet.

20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin X Sauerstoff bedeutet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung einer aus der Gruppe

25

5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

30 5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

35 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(3-chlor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion,

3-(2-Chlorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

3-(2-Chlorphenyl)-5-(2,6-dichlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,

5 5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion und

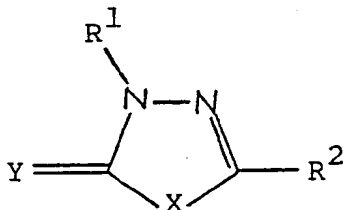
3-(2-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on

10 ausgewählten Verbindung.

9. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von 5-(2-Chlorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on oder 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-fluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on.

10. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer der Verbindungen der allgemeinen Formel

20



I

25 worin

R^1 gegebenenfalls mit bis zu 4 Halogenatomen, 1 bis 3 C_{1-4} -Alkylgruppen, 1 oder 2 Halogenmethylgruppen, einer C_{1-3} -Alkoxygruppe, einer C_{1-2} -Alkylthiogruppe, einer C_{1-3} -Halogenalkoxygruppe, einer C_{1-2} -Halogenalkylthiogruppe und/oder einer Cyanogruppe substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls mit 1 oder 2 Halogenatomen, 1 oder 2 Methylgruppen oder einer Halogenmethylgruppe substituiertes Pyridyl,

R^2 mit bis zu 3 Halogenatomen, einer Methylgruppe, einer Halogenmethylgruppe und/oder 1 oder 2 Methoxygruppen substituiertes Phenyl, wobei mindestens eine der beiden o-Stellungen besetzt ist,

35

X Sauerstoff, Schwefel oder NR^3 ,
Y Sauerstoff oder Schwefel, und
 R^3 Methyl, Halogenmethyl oder 2-Propinyl bedeuten,
sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

5

11. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge
mindestens einer aus der Gruppe

- 10 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-
tolyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-on,
5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-
15 1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-on,
5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(3-chlor-o-tolyl)-1,3,4-
oxadiazol-2(3H)-on,
20 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-1,3,4-oxa-
diazol-2(3H)-thion,
3-(2-Chlorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-
2(3H)-on,
3-(2-Chlorphenyl)-5-(2,6-dichlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-
25 2(3H)-on,
5-(2,6-Difluorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-
1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion und
3-(2-Bromphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-
2(3H)-on
30 ausgewählten Verbindung sowie Formulierungshilfsstoffe
enthält.

12. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Anspruch 10,
35 dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge von
5-(2-Chlorphenyl)-3-(α,α,α -trifluor-o-tolyl)-1,3,4-
-oxadiazol-2(3H)-on und/oder 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-3-

-(2-fluorphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

13. Verfahren zur Herstellung eines Schädlingsbekämpfungsmittels gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I mit Formulierungshilfsstoffen vermischt.

10

15

20

25

30

35

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 270 061
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87117698.8

(51) Int. Cl.⁴: **C07D 271/10** , **C07D 413/04** ,
C07D 249/12 , **C07D 285/12** ,
A01N 43/653 , **A01N 43/82**

(22) Anmeldetag: 30.11.87

(30) Priorität: **01.12.86 CH 4785/86**
16.09.87 CH 3571/87

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.06.88 Patentblatt 88/23

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **17.11.88 Patentblatt 88/46**

(71) Anmelder: **F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO.**
Aktiengesellschaft

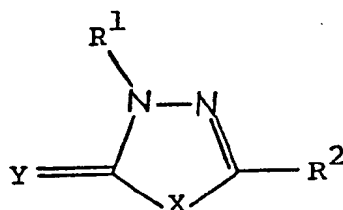
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: **Lüthy, Christoph, Dr.**
Gfennstrasse 43
CH-8603 Schwerzenbach(CH)

(74) Vertreter: **Lederer, Franz, Dr. et al**
Patentanwält Dr. Franz Lederer Lucile
Grahnstrasse 22
D-8000 München 80(DE)

(54) **Fünfgliedrige Heterozyklen mit drei Heteroatomen, deren Herstellung und deren Verwendung als Schädlingbekämpfungsmittel.**

(57) Die Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel



I

EP 0 270 061 A3

worin R¹ gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl, R² substituiertes Phenyl, X Sauerstoff, Schwefel oder NR³, Y Sauerstoff oder Schwefel und R³ Methyl, Halogenmethyl oder 2-Propinyl bedeuten, und ihre Herstellung, Schädlingbekämpfungsmittel, die solche Verbindungen als Wirkstoffe enthalten und die Verwendung der Wirkstoffe bzw. Mittel zur Schädlingbekämpfung.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 7698

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 143 440 (MITSUBISHI) * Insgesamt * -----	1,9	C 07 D 271/10 C 07 D 413/04 C 07 D 249/12 C 07 D 285/12 A 01 N 43/653 A 01 N 43/82
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 D 249/00 C 07 D 271/00 C 07 D 285/00 C 07 D 401/00 C 07 D 413/00 C 07 D 417/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-08-1988	Prüfer ALLARD M. S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)